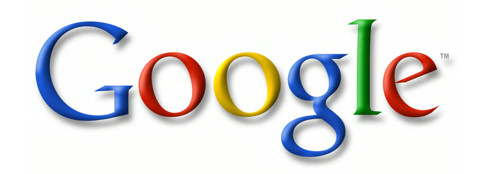
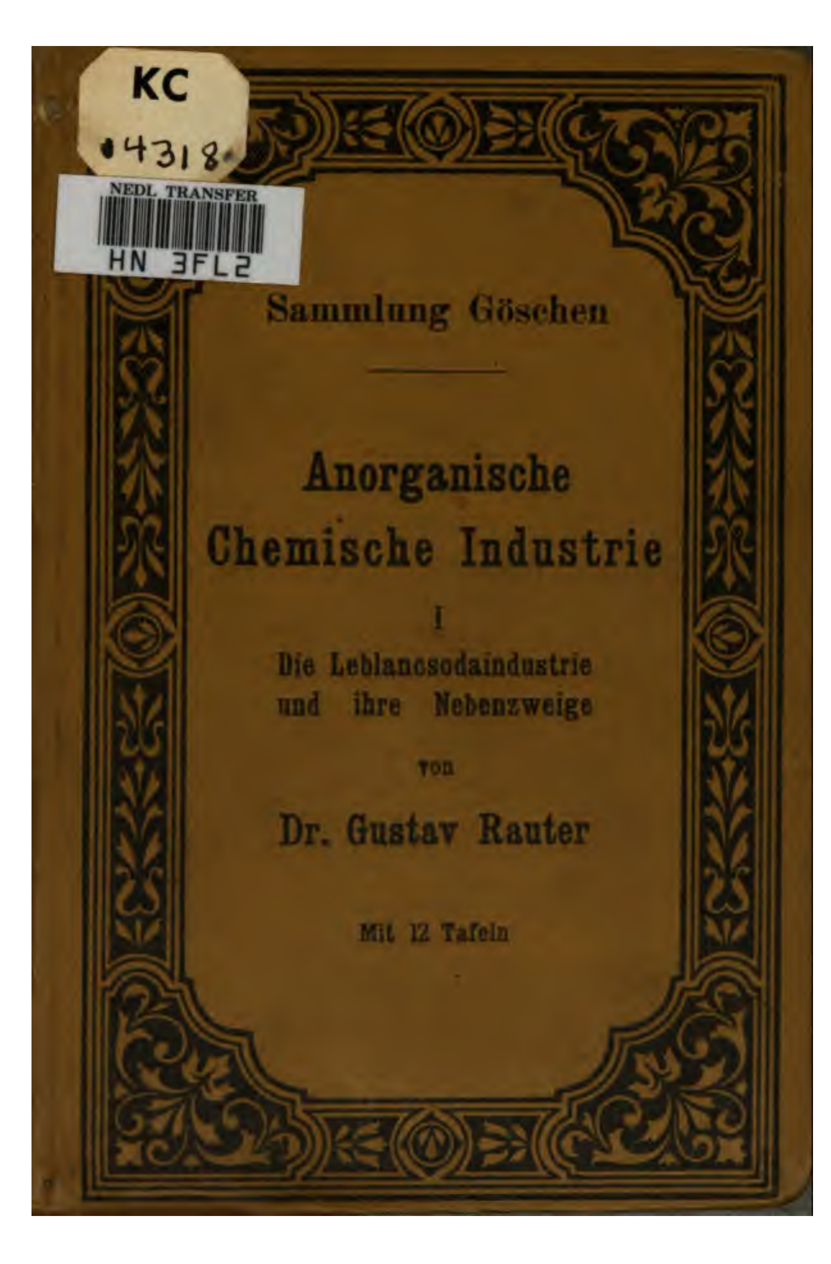




KC
4318
NEDL TRANSFER
HN 3FL2
Sammlung Göschen
Anorganische
Chemische Industrie
I
Die Leblancsodaindustrie
und ihre Nebenzweige
von
Dr. Gustav Rauter
Mit 12 Tafeln

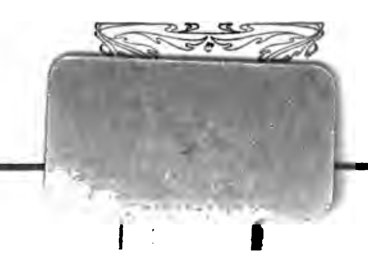
Sammlung Göschen

Unser heutiges Wissen
in kurzen, klaren,
allgemeinverständlichen
Einzeldarstellungen

Jede Nummer in elegantem Leinwandband **80 Pf.**

G. J. Göschen'sche Verlagshandlung, Leipzig.

Zweck und Ziel der „Sammlung Göschen" ist, in Einzeldarstellungen eine klare, leichtverständliche und übersichtliche Einführung in sämtliche Gebiete der Wissenschaft und Technik zu geben; in engem Rahmen, auf streng wissenschaftlicher Grundlage und unter Berücksichtigung des neusten Standes der Forschung bearbeitet, soll jedes Bändchen zuverlässige Belehrung bieten. Jedes einzelne Gebiet ist in sich geschlossen dargestellt, aber dennoch stehen alle Bändchen in innerem Zusammenhange miteinander, so daß das Ganze, wenn es vollendet vorliegt, eine einheitliche, systematische Darstellung unseres gesamten Wissens bilden dürfte.



Verzeichnis der bis jetzt erschienenen Bände.

Buchführung. Lehrgang der einfachen u. dopp. Buchhaltung von Rob. Stern, Oberlehrer der Öff. Handelslehranst. u. Doz. d. Handelshochschule z. Leipzig. Mit vielen Formularen. Nr. 115.

Buddha von Professor Dr. Edmund Hardy in Bonn. Nr. 174.
— s. auch: Religionsgeschichte, Indische.

Burgenkunde, Abriß der, von Hofrat Dr. Otto Piper in München. Mit 30 Abbild. Nr. 119.

Chemie, Allgemeine und physikalische, von Dr. Max Rudolphi, Doz. a. d. Techn. Hochschule in Darmstadt. Mit 22 Figuren. Nr. 71.
— **Anorganische,** von Dr. Jos. Klein in Waldhof. Nr. 37.
— **Organische,** von Dr. Jos. Klein in Waldhof. Nr. 38.
— **der Kohlenstoffverbindungen** von Dr. Hugo Bauer, Assistent am chem. Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule Stuttgart. I. II: Aliphatische Verbindungen. 2 Teile. Nr. 191. 192.

Chemisch-Technische Analyse von Dr. G. Lunge, Professor an der Eidgenöss. Polytechn. Schule in Zürich. Mit 16 Abbild. Nr. 195.

Cid, Der. Geschichte des Don Ruy Diaz, Grafen von Bivar. Von J. G. Herder. Hrsg. und erläutert von Prof. Dr. E. Naumann in Berlin. Nr. 36.

Dampfkessel, Die. Kurzgefaßtes Lehrbuch mit Beispielen für das Selbststudium u. d. praktischen Gebrauch von Friedrich Barth, Oberingenieur in Nürnberg. Mit 67 Figuren. Nr. 9.

Dampfmaschine, Die. Kurzgefaßtes Lehrbuch m. Beispielen für das Selbststudium und den prakt. Gebrauch von Friedrich Barth, Oberingenieur in Nürnberg. Mit 48 Figuren. Nr. 8.

Dichtungen a. mittelhochdeutscher Frühzeit. In Auswahl m. Einltg. u. Wörterb. herausgegeb. v. Dr. Herm. Jantzen in Breslau. Nr. 137.

Dietrichepen. Kudrun u. Dietrichepen. Mit Einleitung und Wörterbuch von Dr. O. L. Jiriczek, Professor an der Universität Münster. Nr. 10.

Differentialrechnung von Dr. Frdr. Junker, Prof. am Realgymn. u. a. d. Realanst. in Ulm. Mit 68 Fig. Nr. 87.
— Repetitorium u. Aufgabensammlung z. Differentialrechnung von Dr. Frdr. Junker, Prof. am Realgymnasium und an der Realanstalt in Ulm. Mit 42 Figuren. Nr. 146.

Eddalieder mit Grammatik, Übersetzung und Erläuterungen von Dr. Wilhelm Ranisch, Gymnasial-Oberlehrer in Osnabrück. Nr. 171.

Eisenhüttenkunde von A. Krauß, dipl. Hütteningen. I. Teil: Das Roheisen. Mit 17 Fig. u. 4 Tafeln. Nr. 152.
— II. Teil: Das Schmiedeisen. Mit 25 Figuren und 5 Tafeln. Nr. 153.

Elektrizität. Theoret. Physik III. Teil: Elektrizität u. Magnetismus. Von Dr. Gust. Jäger, Professor a. d. Univers. Wien. Mit 33 Abbildgn. Nr. 78.

Elektrotechnik. Einführung in die moderne Gleich- und Wechselstromtechnik von J. Herrmann, Professor der Elektrotechnik an der Kgl. Techn. Hochschule Stuttgart. I: Die physikalischen Grundlagen. Mit 47 Fig. Nr. 196.
— II: Die Gleichstromtechnik. Mit 74 Figuren. Nr. 197.
— III: Die Wechselstromtechnik. Mit 109 Figuren. Nr. 198.

Erdmagnetismus, Erdstrom, Polarlicht von Dr. A. Nippoldt jr., Mitgl. des Kgl. Preuß. Meteorolog. Inst. zu Potsdam. Mit 14 Abbild. und 3 Tafeln. Nr. 175.

Ethik von Dr. Thomas Achelis in Bremen. Nr. 90.

Europa. Länderkunde von Europa v. Dr. Franz Heiderich, Prof. am Francisco-Josephinum in Mödling. Mit 14 Textkärtchen u. Diagrammen u. ein. Karte der Alpeneinteilung. Nr. 62.

Fernsprechwesen, Das, von Dr. Ludwig Rellstab in Berlin. Mit 47 Figuren und 1 Tafel. Nr. 155.

Filzfabrikation. Textil-Industrie II: Weberei, Wirkerei, Posamentiererei, Spitzen- und Gardinenfabrikation und Filzfabrikation von Prof. Max Gürtler, Direktor der Königl. Techn. Zentralstelle für Textil-Industrie zu Berlin. Mit 27 Fig. Nr. 185.

Finanzwissenschaft v. Geh. Reg.-Rat Dr. R. van der Borght in Friedenau-Berlin. Nr. 148.

Fischart, Johann. Hans Sachs u. Joh. Fischart nebst e. Anh.: Brant u. Hutten. Ausgewählt u. erläut. von Professor Dr. Jul. Sahr. Nr. 24.

Fischerei und Fischzucht v. Dr. Karl Eckstein, Prof. an der Forstakademie Eberswalde, Abteilungsdirigent bei der Hauptstation des forstlichen Versuchswesens. Nr. 159.

Formelsammlung, Mathemat., u. Repetitorium d. Mathematik, enth. die wichtigsten Formeln und Lehrsätze d. Arithmetik, Algebra, algebraischen Analysis, ebenen Geometrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, math. Geographie, analyt. Geometrie d. Ebene u. d. Raumes, d. Different.- u. Integralrechn. v. O. Th. Bürklen, Prof. am kgl. Realgymn. in Schw.-Gmünd. Mit 18 Fig. Nr. 51.

— **Physikalische,** von G. Mahler, Professor am Gymnasium in Ulm. Nr. 136.

Forstwissenschaft von Dr. Ad. Schwappach, Professor an der Forstakademie Eberswalde, Abteilungsdirigent bei der Hauptstation des forstlichen Versuchswesens. Nr. 106.

Fremdwort, Das, im Deutschen von Dr. Rudolf Kleinpaul in Leipzig. Nr. 55.

Gardinenfabrikation. Textil-Industrie II: Weberei, Wirkerei, Posamentiererei, Spitzen- und Gardinenfabrikation und Filzfabrikation von Prof. Max Gürtler, Direktor der Königl. Technischen Zentralstelle für Textil-Industrie zu Berlin. Mit 27 Figuren. Nr. 185.

Geodäsie von Dr. C. Reinhertz, Professor an der Technischen Hochschule Hannover. Mit 66 Abbild. Nr. 102.

Geographie, Astronomische, von Dr. Siegm. Günther, Professor a. d. Technischen Hochschule in München. Mit 52 Abbildungen. Nr. 92.

— **Physische,** von Dr. Siegm. Günther, Professor an der Königl. Technischen Hochschule in München. Mit 32 Abbildungen. Nr. 26.

— siehe auch: Landeskunde. — Länderkunde.

Geologie v. Professor Dr. Eberh. Fraas in Stuttgart. Mit 16 Abbild. und 4 Tafeln mit über 50 Figuren. Nr. 13.

Geometrie, Analytische, der Ebene v. Professor Dr. M. Simon in Straßburg. Mit 57 Figuren. Nr. 65.

— **Analytische, des Raumes** von Prof. Dr. M. Simon in Straßburg. Mit 28 Abbildungen. Nr. 89.

— **Darstellende,** v. Dr. Rob. Haußner, Prof. a. d. Techn. Hochschule Karlsruhe. I. Mit 100 Figuren. Nr. 142.

— **Ebene,** von G. Mahler, Professor am Gymnasium in Ulm. Mit 111 zweifarb. Fig. Nr. 41.

— **Projektive,** in synthet. Behandlung von Dr. Karl Doehlemann, Prof. an der Universität München. Mit 85 zum Teil zweifarb. Figuren. Nr. 72.

Geschichte, Bayerische, von Dr. Hans Ockel in Augsburg. Nr. 160.

— **des Byzantinischen Reiches** von Dr. K. Roth in Kempten. Nr. 190.

— **Deutsche, im Mittelalter** (bis 1500) von Dr. F. Kurze, Oberl. am Kgl. Luisengymn. in Berlin. Nr. 33.

— **Französische,** von Dr. R. Sternfeld, Prof. a. d. Univers. Berlin. Nr. 85.

— **Griechische,** von Dr. Heinrich Swoboda, Professor an der deutschen Universität Prag. Nr. 49.

— **des alten Morgenlandes** von Dr. Fr. Hommel, Professor an der Universität München. Mit 6 Bildern und 1 Karte. Nr. 43.

Geschichte, Österreichische, I: Von der Urzeit bis 1526 von Hofrat Dr. Franz von Krones, Professor an der Universität Graz. Nr. 104.
— — II: Von 1526 bis zur Gegenwart von Hofrat Dr. Franz von Krones, Prof. an der Univ. Graz. Nr. 105.
— **Römische,** neubearb. von Realgymnasialdirektor Dr. Julius Koch. Nr. 19.
— **Russische,** von Dr. Wilhelm Reeb, Oberlehrer am Ostergymnasium in Mainz. Nr. 4.
— **Sächsische,** von Prof. Otto Kaemmel, Rektor des Nikolaigymnasiums zu Leipzig. Nr. 100.
— **Schweizerische,** von Dr. K. Dändliker, Professor an der Universität Zürich. Nr. 188.
— **der Malerei** siehe: Malerei.
— **der Musik** siehe: Musik.
— **der Pädagogik** siehe: Pädagogik.
— **der deutschen Sprache** siehe: Grammatik, Deutsche.

Gesundheitslehre. Der menschliche Körper, sein Bau und seine Tätigkeiten, von E. Rebmann, Oberrealschuldirektor in Freiburg i. B. Mit Gesundheitslehre von Dr. med. H. Seiler. Mit 47 Abb. u. 1 Taf. Nr. 18.

Gletscherkunde von Dr. Fritz Machacek in Wien Mit 5 Abbild. im Text und 11 Tafeln. Nr. 154.

Götter- und Heldensage, Griechische und römische, von Dr. Herm. Steuding, Professor am Kgl. Gymnasium in Wurzen. Nr. 27.
— siehe auch: Heldensage. — Mythologie.

Gottfried von Straßburg. Hartmann von Aue, Wolfram von Eschenbach u Gottfried von Straßburg. Auswahl aus dem höf. Epos mit Anmerkungen und Wörterbuch von Dr. K. Marold, Prof. am Kgl. Friedrichskollegium zu Königsberg i. Pr. Nr. 22.

Grammatik, Deutsche, und kurze Geschichte der deutschen Sprache von Schulrat Professor Dr. O. Lyon in Dresden. Nr. 20.

Grammatik, Griechische, I: Formenlehre von Dr. Hans Meltzer, Prof. an der Klosterschule zu Maulbronn. Nr. 117.
— — II: Bedeutungslehre und Syntax von Dr. Hans Meltzer, Professor an der Klosterschule zu Maulbronn. Nr. 118.
— **Lateinische.** Grundriß der lateinischen Sprachlehre von Professor Dr. W. Votsch in Magdeburg. Nr. 82.
— **Mittelhochdeutsche.** Der Nibelunge Nôt in Auswahl und mittelhochdeutsche Grammatik mit kurzem Wörterbuch von Dr. W. Golther, Professor an der Universität Rostock. Nr. 1.
— **Russische,** von Dr. Erich Berneker, Professor an der Universität Prag. Nr. 66.
— siehe auch: Russisches Gesprächsbuch, Lesebuch.

Handelskorrespondenz, Deutsche, von Prof Th. de Beaux, Oberlehrer an der Öffentlichen Handelslehranstalt und Lektor an der Handelshochschule zu Leipzig. Nr. 182.
— **Französische,** von Professor Th. de Beaux, Oberlehrer an der Öffentlichen Handelslehranstalt und Lektor an der Handelshochschule zu Leipzig. Nr. 183.

Harmonielehre von A. Halm. Mit vielen Notenbeilagen. Nr. 120.

Hartmann von Aue, Wolfram von Eschenbach und Gottfried von Straßburg. Auswahl aus dem höfischen Epos mit Anmerkungen und Wörterbuch von Dr. K. Marold, Professor am Königlichen Friedrichskollegium zu Königsberg i. Pr. Nr. 22.

Hauptliteraturen, Die, d. Orients von Dr. M. Haberlandt, Privatdozent an der Universität Wien. I. II. Nr. 162. 163.

Heldensage, Die deutsche, von Dr. Otto Luitpold Jiriczek, Prof. an der Universität Münster. Nr. 32.

— siehe auch: Götter- und Heldensage. — Mythologie.

Herder, Der Cid. Geschichte des Don Ruy Diaz, Grafen von Bivar. Herausgegeben und erläutert von Professor Dr. Ernst Naumann in Berlin. Nr. 36.

Hutten. Hans Sachs und Johann Fischart nebst einem Anhang: Brant und Hutten. Ausgewählt u. erläut. von Prof. Dr. Jul. Sahr. Nr. 24.

Integralrechnung von Dr. Friedr. Junker, Professor am Realgymn. und an der Realanstalt in Ulm. Mit 89 Figuren. Nr. 88.

— Repetitorium und Aufgabensammlung zur Integralrechnung von Dr. Friedrich Junker, Professor am Realgymn. und an der Realanstalt in Ulm. Mit 50 Figuren. Nr. 147.

Kartenkunde, geschichtlich dargestellt von E. Gelcich, Direktor der k. k. Nautischen Schule in Lussinpiccolo und F. Sauter, Professor am Realgymnasium in Ulm, neu bearbeitet von Dr. Paul Dinse, Assistent der Gesellschaft für Erdkunde in Berlin. Mit 70 Abbildungen. Nr. 30.

Kirchenlied. Martin Luther, Thom. Murner, und das Kirchenlied des 16. Jahrhunderts. Ausgewählt und mit Einleitungen und Anmerkungen versehen von Professor G. Berlit, Oberlehrer am Nikolaigymnasium zu Leipzig. Nr. 7.

Klimalehre von Professor Dr. W. Köppen, Meteorologe der Seewarte Hamburg. Mit 7 Tafeln und 2 Figuren. Nr. 114.

Kolonialgeschichte von Dr. Dietrich Schäfer, Professor der Geschichte an der Universität Berlin. Nr. 156.

Kompositionslehre. Musikalische Formenlehre von Stephan Krehl. I. II. Mit vielen Notenbeispielen. Nr. 149. 150.

Körper, der menschliche, sein Bau und seine Tätigkeiten, von E. Rebmann, Oberrealschuldirektor in Freiburg i. B. Mit Gesundheitslehre von Dr. med. H. Seiler. Mit 47 Abbildungen und 1 Tafel. Nr. 18.

Kudrun und Dietrichepen. Mit Einleitung und Wörterbuch von Dr. O. L. Jiriczek, Professor an der Universität Münster. Nr. 10.

— — siehe auch: Leben, Deutsches, im 12. Jahrhundert.

Kultur, Die, der Renaissance. Gesittung, Forschung, Dichtung von Dr. Robert F. Arnold, Privatdozent an der Universität Wien. Nr. 189.

Kulturgeschichte, Deutsche, von Dr. Reinh. Günther. Nr. 56.

Künste, Die graphischen, von Carl Kampmann, Fachlehrer a. d. k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien. Mit 3 Beilagen und 40 Abbildungen. Nr. 75.

Kurzschrift. Lehrbuch der Vereinfachten Deutschen Stenographie (Einigungs-System Stolze-Schrey) nebst Schlüssel, Lesestücken u. einem Anhang von Dr. Amsel, Oberlehrer des Kadettenhauses in Oranienstein. Nr. 86.

Länderkunde von Europa von Dr. Franz Heiderich, Professor am Francisco-Josephinum in Mödling. Mit 14 Textkärtchen und Diagrammen und einer Karte der Alpeneinteilung. Nr. 62.

Länderkunde der außereuropäischen Erdteile von Dr. Franz Heiderich, Professor am Francisco-Josephinum in Mödling. Mit 11 Textkärtchen und Profilen. Nr. 63.

Landeskunde des Königreichs Württemberg von Dr. Kurt Hassert, Professor der Geographie an der Handelshochschule in Köln. Mit 16 Vollbildern und 1 Karte. Nr. 157.

Fortsetzung auf der 8. Vorsatzseite!

Sammlung Göschen

Anorganische Chemische Industrie

I

Die Leblancsodaindustrie und ihre Nebenzweige

von

Dr. Gustav Rauter

Mit 12 Tafeln

Leipzig
G. J. Göschen'sche Verlagshandlung
1904



Spamersche Buchdruckerei, Leipzig.

Inhalt.

Verzeichnis der Abbildungen.

Literatur.

1. Lunge, Handbuch der Sodaindustrie und ihrer Nebenzweige. 1. Band in 3. Auflage, 2. und 3. Band in 2. Auflage. Bei Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig, 1903 und 1894—1896.

2. Muspratts Encyklopädisches Handbuch der technischen Chemie. Herausgegeben von F. Stohmann und Bruno Kerl. 4. Auflage. Bei Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig, Band 1 bis 7, 1888—1900.

3. Rauter, Der gegenwärtige Stand der Schwefelsäureindustrie. Bei Ferdinand Enke in Stuttgart, 1903, 1 Heft.

Einleitung.

Die Leblancsodaindustrie bildet mit ihren Nebenzweigen den ältesten Teil des gegenwärtigen Gesamtgebietes der anorganischen chemischen Industrie, wie sie ja auch jahrzehntelang fast ganz allein den Namen einer chemischen Großindustrie führte. Sie wurde Ende des 18. Jahrhunderts in Frankreich ins Leben gerufen und erlangte Anfang des 19. Jahrhunderts in England ihre eigentliche Gestalt, während sie sich in Deutschland erst später Eingang verschaffen konnte. Sie ist, wie der Name besagt, ihren Grundzügen nach die Schöpfung eines Erfinders namens Leblanc, der sich mit seinem Verfahren um einen von der französischen Akademie ausgesetzten Preis für die billigste und beste künstliche Herstellungsweise von Soda beworben hatte. Jedoch ging es ihm wie so manchem anderen, der eine grundlegende Erfindung gemacht hatte; er konnte die Früchte seiner Arbeit nicht genießen, sondern starb elend und verlassen, während spätere seine Gedanken mit mehr Erfolg ausbeuten konnten.

Der Grundzug der Leblancsodaindustrie ist der, Kochsalz mittels Schwefelsäure zu zersetzen, wobei schwefelsaures Natron und Salzsäure entstehen. Ersteres, auch Glaubersalz genannt, wird alsdann mit Kalkstein und Kohle geschmolzen, wodurch kohlensaures Natron, Ätznatron und Schwefelkalzium sich bilden. Außerdem geht hierbei noch eine ganze Reihe von weiteren Umsetzungen vor sich, indem sich noch verschiedene andere Schwefelverbindungen des Natriums und des Kalziums

bilden. Die Schmelze wird hierauf mit Wasser ausgelaugt und ergibt nun eine Lösung, die hauptsächlich kohlensaures Natron, dann aber auch noch beträchtliche Mengen Ätznatron enthält, und die nun je nachdem vollständig in eine Lösung einer dieser beiden Stoffe verwandelt wird.

Der Rückstand von dem Auslaugen der Schmelze enthält die entstandenen Schwefelverbindungen, die noch in verschiedener Weise nutzbar gemacht werden, und namentlich zur Wiedergewinnung des darin vorhandenen Schwefels verarbeitet werden können.

Da man nun aber diesen Schwefel oder eine entsprechende Menge an Schwefelverbindungen behufs Einleitung des Verfahrens zunächst zu schwefliger Säure hatte verbrennen müssen, um daraus dann Schwefelsäure zur Zersetzung des Kochsalzes zu gewinnen, so macht demnach der Schwefel in der Leblancsodaindustrie wenigstens theoretisch einen vollständigen Kreislauf durch, wenn er allerdings auch in der Praxis zum großen Teile verloren gehen wird.

Die Grundlage der Sodaindustrie ist demnach außer der Gewinnung des Kochsalzes, das von der Natur schon als solches geliefert wird, namentlich die Herstellung der Schwefelsäure, so daß von jeher die Schwefelsäureindustrie als ein wesentlicher Bestandteil der Sodaindustrie gegolten hat, bis sich dies Verhältnis allerdings heutzutage nach der Verdrängung der Leblancsodaindustrie durch die Ammoniaksodaindustrie einerseits, nach dem Aufkommen einer elektrochemischen Sodaindustrie andererseits, so sehr verschoben hat, daß eigentlich nur noch geschichtliche und Zweckmäßigkeitsgründe es angezeigt erscheinen lassen, die Schwefelsäureindustrie in Verbindung mit derjenigen der Soda abzuhandeln.

Ähnlich ist es auch mit der Industrie des Sulfates, der Salzsäure und des Chlors. Das Sulfat ist, wie wir sahen, durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf Kochsalz entstanden und dazu bestimmt, dessen weitere Verarbeitung auf Soda zu ermöglichen. Zugleich ergab sich die Notwendigkeit, die sich hierbei entwickelnden Mengen an Salzsäure nutzbar zu machen, so daß Anstalten zu deren weiterer Verarbeitung sich naturgemäß an die Leblancsodafabrikation anschlossen. Namentlich geschah diese Verarbeitung dadurch, daß man die Salzsäure in Chlor umwandelte und dieses dann als Chlorkalk in versandfähige Form brachte. Außerdem wurde eine gewisse Menge Chlor noch in Bleichflüssigkeit oder in chlorsaure Salze übergeführt.

Ebenso wie diese letztere Industrien, reihen sich auch dann noch diejenigen der schwefligen Säure und der Salpetersäure an die Leblancsodaindustrie an. Erstere insofern, als sich mitunter Veranlassung bot, die eigentlich zur Herstellung von Schwefelsäure dienenden Schwefelröstgase als solche nutzbar zu machen, letztere insofern, als die Herstellung der Schwefelsäure bis vor kurzem fast ausschließlich unter Mitwirkung von Salpetersäure als Oxidationsmittel erfolgte und somit die Herstellung der Salpetersäure einen notwendigen Nebenbetrieb der Schwefelsäurefabrikation bildete.

Daneben ist denn freilich auch in den letzten Jahren ein Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure immer mehr ausgebildet worden, das ohne die Vermittlung von Salpetersäure arbeitet, und das unter dem Namen Kontaktverfahren bekannt ist. Obwohl es sich gänzlich unabhängig von der Herstellung der Soda nach Leblanc entwickelt hat, so wird es doch zweckmäßig zugleich mit dem älteren Gewinnungsverfahren der Schwefelsäure besprochen.

Es ergibt sich somit als Inhalt dieses Bändchens, das die Leblancsodaindustrie und ihre Nebenzweige behandeln soll, ganz von selbst folgende Gliederung. Zunächst wird die Herstellung der Schwefelsäure nach dem alten Verfahren, dem sogenannten Bleikammerverfahren, behandelt, und hieran reiht sich die Beschreibung der Gewinnung der Salpetersäure, sowie diejenige der Herstellung von schwefliger Säure als solcher an. Es folgt dann die Darstellung der Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren.

Als zweiter Hauptteil kommt dann die Industrie des Sulfates, der Salzsäure und des Chlors nebst derjenigen des Chlorkalks, der Bleichflüssigkeiten und der chlorsauren Salze. Diese wird indessen nur so weit abgehandelt, als sie ohne Zuhilfenahme von Elektrizität betrieben wird, während die elektrolytische Darstellung der genannten Stoffe einem Bändchen dieser Sammlung vorbehalten ist, in dem die Elektrochemie und ihre Anwendung besonders besprochen wird.

Alsdann kommt die eigentliche Sodafabrikation an die Reihe, und die Aufarbeitung der Sodarückstände macht den Schluß. Indem sich hier namentlich auch die Wiedergewinnung des Schwefels aus den Rückständen beschrieben findet, so ist damit der Kreislauf der Fabrikation geschlossen. Die elektrolytische Herstellung der Soda ist, wie bereits erwähnt, in einem anderen Kapitel zu suchen, während die Herstellung der Ammoniaksoda in dem hier zunächst folgenden Bändchen im Anschluß an die Gewinnung des Steinsalzes besprochen wird, an die sie sich besser angliedert, als hier an die ganz anders geartete Leblancsodaindustrie.

Herstellung der Schwefelsäure nach dem Kammerverfahren.

Rohstoffe zur Schwefelsäureherstellung und deren Verarbeitung auf schwefligsaure Röstgase.

Der ursprüngliche Rohstoff zur Herstellung der Schwefelsäure ist der **Schwefel**, der, an der Luft verbrannt, sich in schweflige Säure verwandelt:

$$S + O_2 = SO_2.$$

Da diese chemische Umsetzung, einmal eingeleitet, ganz von selbst weiter geht, und beträchtliche Mengen von Wärme entwickelt, so ist zur Abröstung des Schwefels kein weiteres Brennmaterial erforderlich; man hat nur nötig, das Mineral in geeigneten Öfen zu entzünden und die Gase zu weiterer Verarbeitung fortzuleiten.

Den meisten Schwefel für die Schwefelsäureindustrie liefert noch jetzt Sizilien. Während man aber in Europa fast überall von der Verwendung des Schwefels zu derjenigen von Schwefelerzen übergegangen ist, so findet in Amerika der Schwefel aus Sizilien heute noch ausgedehnte Verwendung. Was in Europa an Schwefel zur Schwefelsäurefabrikation gebraucht wird, stammt wesentlich nur aus der Aufarbeitung der Sodarückstände, die jedoch nur zu einem kleinen Teil, und wesentlich nur in England nutzbar gemacht werden.

Die Hauptmenge an Schwefelsäure wird dagegen heutzutage aus **Schwefelkies** gewonnen. Dieser, auch Eisenkies oder Pyrit genannt, und von der Zusammensetzung FeS_2, findet sich in großen Lagern, namentlich auch in Deutschland auf der Grube Sizilia bei Meggen in Westfalen, wie auch in Siebenbürgen, in Spanien und vielfach anderswo. Er ist wegen seines Schwefelgehaltes und wegen seiner zahlreichen Verunreinigungen ein ganz wertloses Eisenerz, so daß sein Hauptwert durch den in ihm enthaltenen Schwefel ausgemacht wird. Manche Kiese, namentlich die westfälischen, enthalten auch große Mengen an Zink, das sich jedoch wegen des zugleich mit vorkommenden Eisens bis jetzt noch nicht lohnend aus ihnen hat abscheiden lassen. Andere wiederum, wie namentlich die spanischen, enthalten geringe Mengen an Kupfer und gestatten eine Gewinnung dieses wertvollen Metalles nach erfolgtem Abrösten des Kieses. Aus diesem letzteren Grunde werden sie mit besonderer Vorliebe auf Schwefelsäure verarbeitet, worauf die Rückstände in die Kupferhütte wandern. Die Duisburger Kupferhütte ist so z. B. zur Aufarbeitung der in Deutschland erhaltenen Rückstände von der Röstung spanischer und portugiesischer Schwefelkiese gegründet worden.

Nächst dem Schwefelkies ist namentlich auch die **Zinkblende,** ZnS, ein geschätzter Rohstoff für die Schwefelsäuredarstellung. Sie wird namentlich in Oberschlesien, sowie am Rhein auf Schwefelsäure verarbeitet, worauf dann die Rückstände auf Zink verhüttet werden.

Außer den genannten dienen gelegentlich noch verschiedene andere Schwefel enthaltende Verbindungen der Herstellung von Schwefelsäure, wie namentlich **Kupferkies,** $CuFeS_2$, **Bleiglanz,** PbS, und andere Erze.

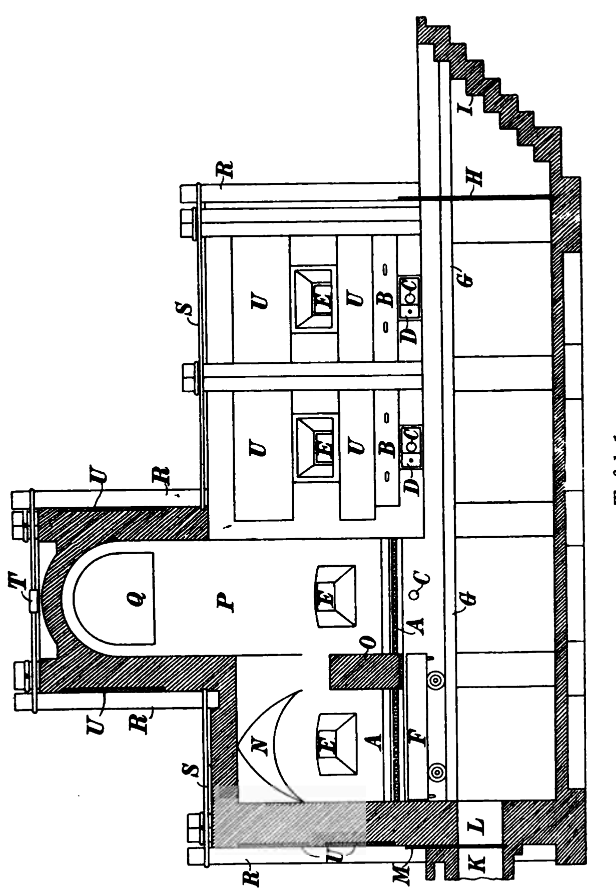
Ferner kommt auch die ausgebrauchte **Gasreinigungsmasse** der Gasanstalten hier in Betracht, durch deren Verbrennen der Schwefelgehalt des Leuchtgases noch nutzbar gemacht wird, ein Schwefelgehalt, der im wesentlichen auf einen Gehalt der Steinkohle an Schwefelkies zurückzuführen ist.

Von den hier aufgezählten Rohstoffen verbrennt das Schwefeleisen, ebenso wie auch der Schwefel, einmal angezündet, ganz von selbst und wird deshalb ebenfalls ohne Aufwendung von Brennmaterial abgeröstet:

$$4\,FeS_2 + 11\,O_2 = 2\,Fe_2O_3 + 8\,SO_2.$$

Man bedient sich hierzu im allgemeinen aus gemauerten Einzelkammern zusammengesetzter **Röstöfen,** die in einen gemeinschaftlichen Gassammelkanal münden. Diese Öfen werden mit dem in grobe Stücke gebrochenen Schwefelkies fast ebenso beschickt, wie eine gewöhnliche Rostfeuerung mit Kohle. Durch die Roststäbe hindurch fällt der abgeröstete Kies in darunter befindliche eiserne Wagen, vermittels deren er von Zeit zu Zeit aus dem Bereiche des Ofens entfernt und auf die Halde gefahren wird.

Tafel 1 stellt einen derartigen Schwefelkiesofen, einen sogenannten Stückkiesofen im senkrechten Längsschnitt und teilweise auch in Ansicht dar. Der Ofen besteht aus acht Abteilungen, von denen auf der Zeichnung vier sichtbar sind, und zwar die beiden ersten im Schnitt, die beiden folgenden (schräg gegenüberliegenden) in Ansicht. In beiden Abteilungen befinden sich bei A Roste. Diese Roste sind nicht aus feststehenden, sondern aus solchen Roststäben zusammengesetzt, die um ihre Achse drehbar und so gestaltet sind, daß sie in einer gewissen Stellung einen nur



Tafel 1.

engen, in der senkrecht dazu gerichteten Stellung einen weiteren Zwischenraum zwischen sich lassen. Die Köpfe der Roststäbe liegen in Lagern auf und sind außen zugänglich, so daß sie mittels eines Schlüssels gedreht werden können. Für gewöhnlich sind die Roststabenden durch Deckel B aus Eisenblech überdeckt, so daß keine Luft durch die zwischen ihnen befindlichen Fugen eindringen kann. Zur Regelung der Luftzufuhr dienen vielmehr unter den Rosten befindliche Öffnungen C, die durch verschiebbare Deckel D mehr oder weniger geschlossen werden können. Man kann so einer jeden Abteilung des Ofens so viel Luft geben, als gerade nötig ist.

Das Einfüllen des Kieses geschieht durch Einwurfslöcher E, die sich über den Roststäben befinden, und die gewöhnlich durch vorgesetzte Deckel verschlossen sind. Auch ist es gut, diese Deckel so lange mit Lehm zuzuschmieren, damit auch hier keine falsche Luft in den Ofen eindringen kann. Der hier aufgefüllte Kies gelangt alsdann auf die Roste, wo er sich entzündet und unter Entwicklung von schwefliger Säure verbrennt, während der aus Eisenoxyd bestehende und stets noch etwas unverbrannten Kies einschließende Rückstand auf den Rosten bleibt. Von Zeit zu Zeit werden die Roststäbe dann gedreht, so daß der Röstrückstand hindurchfällt, und zwar in einen eisernen Wagen F, deren in jedem Ofen zwei vorhanden sind. Diese Wagen befinden sich stets gerade unter derjenigen Abteilung der betreffenden Ofenseite, die zunächst von Abbrand befreit werden soll. Backt der Kies auf den Rosten zu größeren Klumpen zusammen, was bei nicht ganz sorgfältiger Leitung des Abröstens mitunter vorkommt, so kann man diese natürlich nicht durch die Roste entfernen,

sondern ist genötigt, sie durch die Fenster E herauszuholen.

Der Wagen F läuft auf Schienen G und wird, nachdem er voll ist, aus dem Ofen herausgezogen. Zu diesem Zwecke wird der Schieber H gelüftet, so daß der Wagen in den Raum über der Treppe I befördert werden kann. Da nun zum Zwecke der Bewegung des Wagens immer jemand unter den Kiesofen hinabsteigen muß, so ist es wichtig, daß der damit beschäftigte Arbeiter möglichst wenig von schwefliger Säure belästigt wird. Wenn nun auch bei gutem Ofengange unter den Rosten nur Zug nach oben herrschen darf, so ist es doch nicht ausgeschlossen, daß die Roste auch etwas Gas nach unten hindurchlassen. Um dieses während der darunter stattfindenden Arbeiten gänzlich abzusaugen, dient der Kanal K, der mittels der Öffnung L zugänglich und gewöhnlich durch den Schieber M gesperrt gehalten wird. Im übrigen ist hierbei noch zu bemerken, daß schweflige Säure in konzentriertem Zustande zwar sehr heftigen Husten bewirkt und selbst Erstickungsanfälle veranlassen kann, daß jedoch dieses Gas in stärkerer Verdünnung durchaus nicht besonders schädlich ist und keinesfalls zu den eigentlichen Giften gehört.

Die einzelnen Abteilungen des Kiesröstofens, deren Zahl übrigens sehr verschieden ist und sich der Größe der damit zu speisenden Kammern anpaßt, sind durch Gewölbe N überdeckt und durch Mauern O geschieden, die aber nicht sehr hoch über die Kiesschicht hinaufreichen. Auf diese Weise bildet der obere Raum des Ofens ein zusammenhängendes Ganzes, in dem sich die Röstgase ansammeln können, und von wo aus sie in den Gassammelschacht P gelangen, der sie wiederum

dem eigentlichen Gaskanal Q zuführt. Durch diesen werden sie dann in den nachher zu besprechenden Gloverturm geleitet.

Außen ist der Ofen durch eiserne Schienen R verstärkt, als welche man am besten alte Eisenbahnschienen nimmt. Diese Schienen sind teils ins Mauerwerk eingelassen, teils durch eiserne Stangen S verankert, die zweckmäßig durch Schlösser T fest angezogen werden können. Außerdem sind in die Wände des Ofens noch eiserne Platten U eingelegt, die das Mauerwerk zusammenhalten und namentlich den Druck der Gewölbe aufnehmen und auf die Eisenschienen übertragen. Auch die Öffnungen E für das Einwerfen des Kieses, sowie die Luftlöcher C sind mit Eisen armiert, um nicht während des Betriebes Formveränderungen zu erleiden.

Überhaupt sind alle in der Technik gebräuchlichen Öfen stets aufs Sorgfältigste mit eisernen Schienen, Bändern, Stangen, Platten oder dergleichen zu verstärken, da bei den hohen darin herrschenden Hitzegraden, namentlich aber auch durch den Wechsel von Anheizen und Wiederabkühlen das Mauerwerk des Ofens in kürzester Zeit völlig zerstört werden würde, wenn nicht für seine Sicherung Sorge getragen wäre.

In dem vorbeschriebenen Ofen kann man nur in Stücke gebrochenen Schwefelkies abrösten, nicht aber feinere Kiessorten, namentlich aber auch nicht den beim Brechen des Kieses entstehenden Abfall, den sogenannten Feinkies. Da dieser durch die Roste ohne weiteres hindurchfallen würde, so bedient man sich zu seiner Verarbeitung aus Schamotteplatten zusammengesetzter und eine Reihe von übereinander liegenden Muffeln bildender, sogenannter Etagenöfen oder Feinkiesöfen, in denen der Kies in einzelnen Portionen oben einge-

füllt wird. Er wird dann in der obersten Etage des Ofens von einem Ende des Ofens nach dem anderen fortgeschaufelt und fällt hier durch eine Öffnung in die nächst tiefere Muffel hinab. Hierauf wird er wiederum bis zum anderen Ende des Ofens bewegt und macht so den ganzen Ofen durch, bis er ihn unten in abgeröstetem Zustande verläßt.

Außerdem sind auch sogenannte mechanische Kiesröstöfen vielfach im Gebrauch. Diese stellen in ihrer gegenwärtigen Form einen auf einem eisernen Untergestell stehenden geschlossenen Zylinder aus Mauerwerk dar, in dessen Mitte sich eine senkrechte Hohlwelle aus Gußeisen befindet. Letztere geht durch eine Anzahl übereinander angeordneter Schamotteplatten, sowie auch durch die Decke des Ofens hindurch, und trägt oberhalb jeder Einsatzplatte je zwei gußeiserne Arme mit Schaufeln, die bei der Umdrehung der Welle das auf den Platten lagernde Erz wenden und es abwechselnd nach dem Rande oder nach der Mitte der Platte hin befördern. Das oben aufgegebene Erz gelangt somit nach und nach über die Breite der einzelnen Platten von innen nach außen und von außen nach innen hinweg, bis es schließlich in abgeröstetem Zustande unten aus dem Ofen herausfällt.

Der Vorzug eines derartigen Ofens liegt darin, daß die zur Bedienung erforderlichen Arbeitskräfte sehr gering sind, da ein einziger Arbeiter zur Überwachung einer größeren Anzahl solcher Öfen ausreicht. Es geschieht nämlich auch die Einführung des abzuröstenden Erzes in den Ofen nicht durch Einwerfen mittels Schüppen oder dergleichen, sondern durch mit Maschinenkraft angetriebene Fördervorrichtungen. Anderseits ist der Ofen häufigeren Reparaturen ausgesetzt, als es bei ge-

wöhnlichen Öfen der Fall ist, und ferner hat er die Unannehmlichkeit, sehr viel Flugstaub zu liefern. Das in ihm abzuröstende Erz darf nicht stückig sein, sondern muß ziemlich fein zerkleinert werden, damit es durch die sich drehenden Schaufeln ordentlich durchgemischt werden kann.

Ähnlich wie die Abröstung des Feinkieses wird auch diejenige der Zinkblende bewirkt. Diese entwickelt zwar bei der Vereinigung mit Sauerstoff ebensoviel Hitze, daß dieser Vorgang von selbst weiter gehen könnte, aber doch nicht einen solchen Betrag daran, daß er nicht durch die äußere Abkühlung bald zum Stillstand kommen würde. Unter diesen Umständen wird es nötig, die Öfen durch eingelegte Feuerzüge vor Abkühlung zu schützen. Man verwendet deshalb zum Rösten der Zinkblende Etagenöfen, in denen die einzelnen Rostplatten oder jede zweite Platte derartig durch Feuerzüge geheizt werden, daß eine Vermischung der Feuergase mit den Röstgasen und umgekehrt nicht stattfinden kann. Um eine vollständige Abröstung zu erzielen, wird außerdem die Zinkblende stets in gemahlenem Zustande verwendet. Hierdurch wird eine fast vollständige Befreiung des Erzes von Schwefel bewirkt und somit dessen weitere Verarbeitung auf Zink ermöglicht. Dagegen enthalten die abgerösteten Eisenkiese immer noch mehrere Prozent Schwefel.

Die übrigen in Betracht kommenden Erze werden nicht eigentlich zur Gewinnung von Schwefelsäure abgeröstet, sondern es dient hier vielmehr die Gewinnung von Schwefelsäure nur dazu, die sonst in die Luft entweichenden Röstgase zu kondensieren und somit den Pflanzenwuchs der Umgegend vor Vernichtung zu schützen. Diesem Bestreben verdankt übrigens auch

die Herstellung der Schwefelsäure aus Zinkblende in letzter Linie ihre Entstehung, während man ursprünglich die Erze an freier Luft abzurösten versucht hatte.

Die Gasreinigungsmasse schließlich wird wegen ihrer verhältnismäßig geringen Menge nur gelegentlich verwendet und dann gewöhnlich in Feinkiesöfen abgeröstet.

Es wird öfters die Frage aufgeworfen, warum die Rohstoffe zur Schwefelsäuregewinnung oft auf so weite Strecken verfrachtet werden, und ob es nicht besser sei, an Ort und Stelle Schwefelsäure daraus herzustellen. Indessen ist einerseits die Schwefelsäure ein Stoff, der nur schwierig zu versenden ist, und der besonders einen Seetransport kaum verträgt. Namentlich aber ist das Gewicht der aus einer gewissen Menge von Rohstoff, wie aus Schwefel oder Schwefelkies erzeugten Schwefelsäure, bedeutend größer, als das des Rohstoffes selber, so daß auch aus diesem Grunde die allerbequemste Form zum Transport von Schwefelsäure in größeren Mengen die ist, wenn man nicht diese selbst, sondern das zu ihrer Herstellung dienende Material an Ort und Stelle schafft. So geben 100 Gewichtsteile 40 % Schwefel enthaltenden Schwefelkieses ungefähr 120 bis 130 Gewichtsteile gewöhnlicher Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,7.

Herstellung der Schwefelsäure in Bleikammern.

Nachdem man durch das Abrösten der verschiedenen Schwefel enthaltenden Rohstoffe schweflige Säure in Form von Röstgasen gewonnen hat, so ist diese durch weitere Oxydation in Schwefelsäure überzuführen. Scheinbar wäre nichts einfacher, als die Umsetzung

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$$

hier ohne weiteres vor sich gehen zu lassen, zumal hierbei eine Wärmemenge von 22600 Kalorien (auf ein Gramm-Molekül) frei wird, was immerhin auch im Verhältnis zu der Bildungswärme von schwefliger Säure aus Schwefel und Sauerstoff mit 71000 Kalorien noch eine recht beträchtliche Größe ist.

Indessen ist die Ausführung dieser Reaktion in der Tat aus mancherlei Gründen nicht so einfach, wie es den Anschein hat, und es ist erst in den letzten Jahren gelungen, sie mit befriedigendem Erfolg in die Praxis zu übertragen. Näheres hierüber werden wir nachher in dem Abschnitte über die Herstellung von Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren finden. Einstweilen mußte man sich zur Herstellung der Schwefelsäure eines recht umständlichen Weges bedienen, der unter dem Namen **Bleikammerverfahren** allgemein bekannt ist, und bei dem unter Verwendung und Wiedergewinnung von Salpetersäure als Oxydationsmittel und unter Mitwirkung von großen Mengen überschüssigen Wassers eine ziemlich verdünnte Schwefelsäure erhalten wird.

Der Grundgedanke des Schwefelsäurekammerverfahrens besteht darin, daß die schwefligsauren Gase bei Gegenwart von Wasserdampf und von gas- und dampfförmigen Verbindungen des Stickstoffs und Sauerstoffs mit überschüssiger atmosphärischer Luft zusammengebracht werden. Hierbei geht der Sauerstoff der Stickstoffverbindungen unter gleichzeitiger Angliederung von Wasser an die schweflige Säure über, indem diese so in Schwefelsäurehydrat (H_2SO_4) verwandelt wird, das sich unter Aufnahme von noch mehr Wasser als stark verdünnte Schwefelsäure zu Boden schlägt. Die Stickstoffverbindungen oxydieren sich dann wieder auf Kosten

der atmosphärischen Luft und wirken hierauf von neuem auf die schweflige Säure der Bleikammern ein.

Da die schwefligsauren Gase die Röstöfen mit einem ziemlich hohen Hitzegrad verlassen, so wird es nötig, sie vor dem Eintritt in die Schwefelsäurekammern einigermaßen abzukühlen, damit die durch die Oxydation der schwefligen Säure und durch die seitens des gebildeten Schwefelsäureanhydrids erfolgte Wasseraufnahme sich hier entwickelnde hohe Temperatur nicht noch unnötig vergrößert wird. Auch ist es nötig, die Gase vor dem Eintritt in die Bleikammern mit den nötigen Mengen an Stickstoff-Sauerstoffverbindungen zu beladen, damit die gewünschte Umsetzung in den Kammern vor sich gehen kann.

Diesen beiden Zwecken zu dienen, ist der **Gloverturm** bestimmt, der seinen Namen nach dem englischen Schwefelsäuretechniker Glover trägt, der ihn erfunden und zuerst in die Praxis eingeführt hat.

Es wird hier nötig sein, zu bemerken, daß wir unter Türmen Apparate verstehen, wie sie in der chemischen Industrie in ausgedehntestem Maße Anwendung finden, und die im allgemeinen dazu bestimmt sind, die Einwirkung von Flüssigkeiten auf Gase zu vermitteln. Derartige Türme stellen sich als senkrecht stehende Zylinder oder Prismen von den kleinsten Abmessungen bis zu mehr als 30 m Höhe dar, in die die betreffenden Gase in der Regel unten eintreten, während ihnen von obenher Flüssigkeit entgegenrieselt. Sie sind in ihrem Innern in den seltensten Fällen leer, sondern meist mit einer passenden Füllung ausgesetzt, die geeignet ist, der durch sie hindurchrieselnden Flüssigkeit eine möglichst große Oberfläche darzubieten, so daß sie sich gut verteilen und in innigste Wechsel-

wirkung mit den Gasen treten kann. Die am Boden angesammelte Flüssigkeit läuft hier meist durch ein U-förmig gebogenes Rohr ununterbrochen ab, so daß nicht zugleich auch Gase hier entweichen können. Diese letzteren treten durch ein nahe der Decke oder in dieser selbst angeordnetes Rohr aus, während die Flüssigkeit durch in der Decke befindliche Verteiler in das Innere der Türme gelangt.

Nach diesem Grundsatze ist auch der Gloverturm gebaut, der in seinen Wandungen ganz aus Blei besteht. Dieses wird von einem außen angebrachten hölzernen oder eisernen Gerüst mit Hilfe an das Blei angelöteter Überlappungen getragen. Im Innern ist der Turm mit säurefesten Steinen ausgesetzt, die zugleich einen ziemlichen Hitzegrad auszuhalten befähigt sein müssen. Oben fließt verdünnte Schwefelsäure auf ihn auf, die durch die Wirkung der heißen Gase einen Teil ihres Wassergehaltes verliert und somit mehr oder weniger stark eingedampft wird. Man richtet es gewöhnlich so ein, daß die Schwefelsäure im Gloverturm bis auf eine Stärke von 1,7 spezifischem Gewicht gebracht wird, entsprechend einem Gehalt an etwa 77 % H_2SO_4. Auf diese Weise wirkt der Gloverturm als ein kostenlos arbeitender Eindampfapparat für Schwefelsäure.

Die zweite Aufgabe des Gloverturmes besteht in der Beimengung von salpetrigen Dämpfen zu den Röstgasen, verbunden mit der Wiedergewinnung von Stickstoffverbindungen aus salpetersäurehaltiger Schwefelsäure. Zu diesem Zwecke gibt man auf den Gloverturm nicht reine Schwefelsäure auf, sondern solche, die Salpetersäure enthält, und wie sie namentlich auf dem gleich zu erwähnenden Gay-Lussacturm gewonnen wird. Mit dieser Säure werden im wesentlichen diejenigen Mengen

an Stickstoff-Sauerstoffverbindungen wiedergewonnen, die mit dem Zug der Gase aus den Schwefelsäurebleikammern entweichen. Die im Betriebe unvermeidlichen Verluste an Salpetersäure werden dadurch ergänzt, daß man der auf den Gloverturm aufzugebenden Säure eine entsprechende Menge an Salpetersäure oder auch an wässeriger Salpeterlösung, oder auch an sogenannter Abfallsäure beimengt. Diese letztere Säure entsteht in den Fabriken von Schießbaumwolle beim Nitrieren der Baumwolle mittels eines Gemisches von konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure, und ist immer durch einen gewissen Gehalt an organischen Stoffen verunreinigt, die aber für den vorliegenden Zweck nichts weiter schaden.

Im Gloverturm werden nun die der hier aufgegebenen Schwefelsäure beigemengten Stickoxyde von dieser getrennt und gelangen mit dem Zuge der Gase in die eigentlichen Bleiklammern. Diese Wirkung des Gloverturmes kennzeichnet diesen als einen sogenannten Denitrierapparat, wie solche auch sonst wohl zur Zerlegung von Gemischen aus Schwefelsäure und Salpetersäure im Gebrauch stehen.

Übrigens wird in dem Gloverturm auch schon ein beträchtlicher Prozentsatz an Schwefelsäure fertig gebildet, indem bereits hier ein Teil der schwefligen Säure durch Stickstoffoxyde unter Mitwirkung von Wasserdampf in Schwefelsäure übergeführt wird. Diese Säure macht ungefähr ein Siebentel der ganzen in einem Kammersystem erzeugten Säure aus und fließt mit der übrigen Säure unten aus dem Gloverturm ab. Diese sogenannte Gloversäure hat eine schmutzige, dunkle Farbe, die namentlich von den großen Mengen von Flugstaub herrührt, die aus den Röstöfen durch

die daraus entweichenden Gase mitgerissen werden. Zwar schaltet man hinter den Öfen mitunter Flugstaubkammern ein, oder man läßt auch die Gase durch Flugstaubkanäle gehen; indessen kann sich hier nur ein Teil des Flugstaubes absetzen. Auch darf man die Befreiung der Gase von Flugstaub deswegen nicht zu weit treiben, um noch möglichst viel von ihrer Hitze für den Betrieb des Gloverturmes ausnutzen zu können.

Da die Schwefelsäure für eine ganze Reihe ihrer Verwendungszwecke durchaus nicht besonders rein zu sein braucht, so findet die Gloversäure vielfache Anwendung, namentlich auch in der Sodaindustrie zur Herstellung von Sulfat aus Kochsalz. Ein Teil der Gloversäure kehrt übrigens auf dem Umwege über den Gay-Lussacturm immer wieder in den Betrieb zurück.

Die **Bleikammern,** in die die Gase nunmehr eintreten, sind große, ganz aus Blei konstruierte Räume von einigen Hundert bis zu mehr als 10000 cbm Inhalt. Sie bestehen meistens nicht aus einem einzigen Teile, sondern aus mehreren hintereinander gereihten und durch weite Bleirohre verbundenen Einzelkammern, die zusammen ein sogenanntes Kammersystem ausmachen. Die Herstellung und Instandhaltung der Bleikammern bildet den Gegenstand eines besonderen Handwerks, der Bleilöterei. Diese Tätigkeit erfordert besondere Aufmerksamkeit und Geschicklichkeit, indem die an oft ziemlich schwer zugänglichen Stellen auszuführenden Lötarbeiten mittels der Wasserstoff-Gebläseflamme herzustellen sind. Als Lötmittel wird ausschließlich Blei verwendet, da nur mit Blei gelötete Näte der Säure erfolgreich Widerstand leisten können.

Die Kammern sind Räume von meist viereckigem Querschnitt, oft mit Abschrägung der beiden oberen

Längskanten, so daß ein Raum von sechseckigem Querschnitt entsteht. Decke und Seitenwände sind zu einem einzigen Stück zusammengelötet, während der Boden meistens in der Art angeordnet ist, daß er, auch aus einem einzigen Stück Blei bestehend, an den Rändern aufgebogen ist. Die Seitenwände der Kammern tauchen dann in die auf dem Boden befindliche Säureschicht ein und bilden so mit dieser einen Wasserverschluß für die in den Kammern enthaltenen Gase. Die Wände und Decken sind mittels angelöteter Bleilappen an einem starken Gerüst aus Holz oder Eisen befestigt.

Die in den Bleikammern vor sich gehenden Vorgänge laufen in ihrer Gesamtheit auf nichts weiter hinaus, als auf die Gleichung:

$$2\,SO_2 + 2\,H_2O + O_2 + aq = 2\,H_2SO_4, aq.$$

Im einzelnen sind sie indessen äußerst verwickelt, indem eine ganze Reihe von Verbindungen zwischen Stickstoff und Sauerstoff, wie auch zwischen Stickoxyden und Schwefelsäure gebildet und wieder zersetzt wird. Als eine solche Zwischenverbindung ist namentlich auch die Nitrosylschwefelsäure zu erwähnen, die als solche isoliert worden ist, und deren Rolle etwa in folgendem besteht. Zunächst bildet sich aus schwefliger Säure, Stickstofftrioxyd, Sauerstoff und Wasser die Nitrosylschwefelsäure:

$$2\,SO_2 + N_2O_3 + O_2 + H_2O = 2(SO_2 . OH . NO_2).$$

Diese wird dann durch weiter fortgesetzte Einwirkung von Wasser in Schwefelsäure und wieder in Freiheit gesetztes Stickstofftrioxyd zerlegt:

$$2(SO_2 . OH . NO_2) + H_2O = 2\,H_2SO_4 + N_2O_3.$$

Ähnlich kann auch die Bildung und Wiederzersetzung von Nitrosylschwefelsäure unter Mitwirkung anderer Stickoxyde stattfinden.

Über die Theorie des Schwefelsäurebleikammerverfahrens herrscht immer noch keine volle Klarheit, da die hierbei vor sich gehenden Erscheinungen zu mannigfaltig ineinander greifen und zu sehr von verschiedenen Umständen, wie Temperatur, Gasdruck, Überschuß oder überhaupt Vorhandensein des einen oder anderen der in Frage kommenden Verbindungen beeinflußt werden. Namentlich kommt auch sehr viel auf den Weg des Gasstromes innerhalb der Kammern an, sowie darauf, inwieweit innerhalb der Kammer eine mehr oder weniger vollständige Mischung der darin enthaltenen Gase stattfindet.

Jedenfalls steht so viel fest, daß die in einem bestimmten Kammerraum stattfindenden Umsetzungen dort am lebhaftesten sind, wo die Gase in ihn eintreten, während am anderen Ende des Raumes eine bedeutende Verringerung der Umsetzgeschwindigkeit stattgefunden hat. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich, die Schwefelsäurekammern nicht aus einem einzigen Raum bestehen zu lassen, sondern sie in eine Anzahl von verschiedenen, aber durch nicht zu enge Rohre miteinander verbundenen Einzelräumen zu zerlegen.

Solcher Einzelkammern pflegt man im allgemeinen mindestens drei anzuordnen, nämlich eine Vorkammer, eine Hauptkammer und eine Hinterkammer. Die Vorkammer und die Hauptkammer sind zugleich Stellen, in denen den Gasen nochmals Wasser zugeführt wird, weil die in dem Gloverturm aufgenommene Menge an Wasserdampf für die in dem System gebildete Schwefelsäure nicht genügt. Dieses Wasser wird entweder in

Form von Dampf, oder in derjenigen von fein verstäubter Flüssigkeit zugegeben. Das erstere ist allgemeiner üblich, weil es bei weitem bequemer ist; das letztere ist jedoch darum vorzuziehen, weil jede Gelegenheit vermieden werden sollte, den Bleikammern unnötig Wärme zuzuführen. In der Hinterkammer dagegen wird gewöhnlich kein Wasser zugegeben, weil hier der eigentliche Schwefelsäurebildungsprozeß schon fast zum Stillstand gekommen ist.

Die sich in der Vor- und Hauptkammer niederschlagende Schwefelsäure ist das, was in der Industrie gewöhnlich als Kammersäure bezeichnet wird. Sie besitzt ein spezifisches Gewicht von etwa 1,53 bis 1,60 und enthält etwa 62 bis 69 % an Schwefelsäure (H_2SO_4). Sie kann zu vielen Zwecken ohne weiteres verwendet werden, wie z. B. zur Herstellung von Superphosphat, das ist zum Aufschließen der natürlichen Phosphate bei der Herstellung von Kunstdünger. Sie ist aber für viele andere Zwecke zu verdünnt und muß dann auf geeignete Weise eingedampft werden.

Hierbei ist zwischen der Säure aus der Vorkammer und zwischen derjenigen aus der Hauptkammer insofern zu unterscheiden, als die erstere meist stark von Flugstaub verunreinigt ist und deshalb nur zu denjenigen Zwecken Verwendung finden kann, wo es auf besondere Reinheit nicht ankommt. Dagegen ist die Säure aus der Hauptkammer bedeutend reiner und dient namentlich zur Herstellung der reinen konzentrierten Schwefelsäure, die, wie wir nachher sehen werden, durch Eindampfen mittels Unterfeuer in Bleipfannen und Platinschalen gewonnen wird.

Die Säure aus den Hinterkammern dagegen wird als solche nicht verwendet, und zwar aus dem Grunde,

weil sie beträchtliche Mengen an Stickoxyden aus den Kammergasen aufgenommen hat, und weil ihre Entfernung demnach einen starken Verlust an Salpetersäure für das System bedeuten würde. Da nun aber die Salpetersäure der teuerste hier in Betracht kommende Rohstoff ist, so muß alles geschehen, um Verluste daran zu vermeiden.

Diesem Zwecke dient namentlich auch der sogenannte **Gay-Lussacturm,** in den die Gase nunmehr aus der letzten Bleikammer eintreten. Er ist ähnlich konstruiert wie der bereits besprochene Gloverturm, nur mit dem Unterschiede, daß er gewöhnlich etwas schmäler, dagegen bedeutend höher ist, als jener. Auf ihn fließt möglichst starke und möglichst kühle Schwefelsäure auf, wie auch Vorsorge zu treffen ist, daß die in ihn eintretenden Gase soweit abgekühlt sind, wie irgend möglich. Unter diesen, den Verhältnissen im Gloverturm ganz entgegengesetzten Bedingungen wird mit dem Turm auch der entgegengesetzte Zweck erreicht. Die in ihn eintretenden Gase werden von den darin enthaltenen Stickstoffverbindungen befreit, während die ihn durchfließende Säure diese aufnimmt, so daß eine an Stickstoffverbindungen reiche Schwefelsäure entsteht. Diese dient im Verein mit der aus der Hinterkammer abgezogenen Schwefelsäure unter dem Namen Nitrose zur Berieselung des Gloverturmes.

Ein Teil der Schwefelsäure beschreibt demnach in dem Kammersystem einen Kreislauf, in dem er abwechselnd Gloverturm und Gay-Lussacturm durchfließt und sich hierbei nacheinander mit Stickstoffverbindungen belädt und diese wieder abgibt. Die Verluste an Stickstoffverbindungen, die hierbei eintreten, betragen etwa 1 % an Salpetersäure, bezogen auf die in dem System

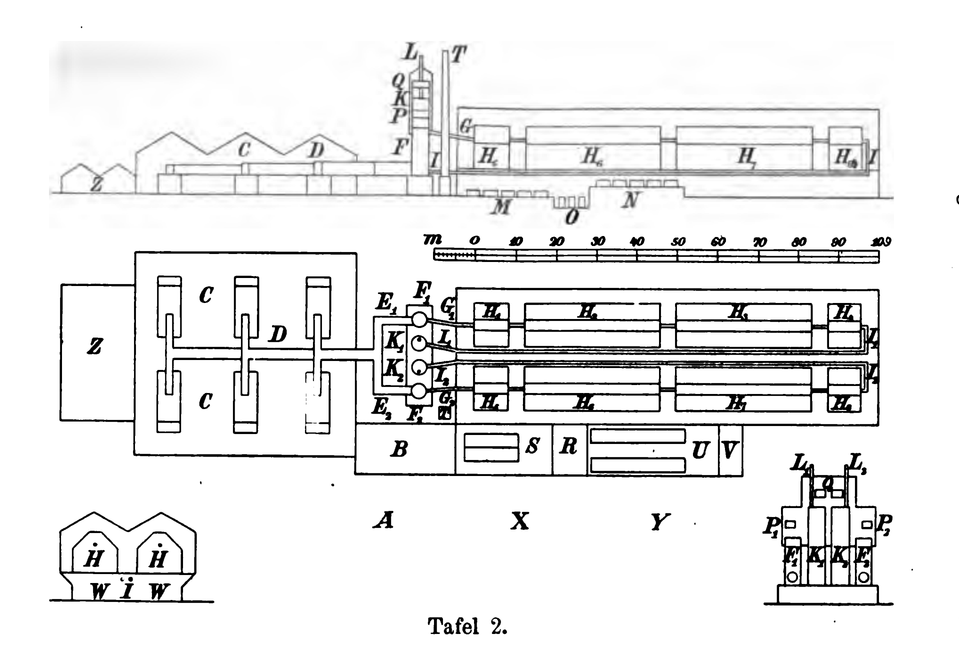
erzeugte Schwefelsäure. Sie liegen einesteils darin, daß sich auch in der Hauptkammer immer schon geringe Mengen an Stickstoffverbindungen in der sich dort verflüssigenden Säure niederschlagen, andererseits darin, daß ein gewisser Betrag an Stickstoffverbindungen unkondensiert durch den Gay-Lussacturm hindurchgeht. Letzteres hat zum Teil wiederum seinen Grund darin, daß diese Stickstoffverbindungen unter besonders günstigen Umständen zu Stickoxydul (N_2O) oder gar zu freiem Stickstoff reduziert werden können, welche beiden Verbindungen durch Schwefelsäure nicht niedergeschlagen werden. Außerdem entweicht namentlich noch ein wenig Stickoxyd (NO), das sich an der Luft mit dem hier zutretenden Sauerstoff zu Stickstoffdioxyd (NO_2) umsetzt und dadurch eine Gelbfärbung der aus dem Gay-Lussac austretenden Gase verursacht.

Der Kreislauf der Säure in dem System wird durch die Anwendung von Druckluft aufrecht erhalten, die in folgender Weise wirkt. Eiserne, innen ausgebleite Gefäße, die einen gewissen Druck auszuhalten imstande sind, befinden sich in hinreichender Anzahl unterhalb der Kammeranlage. In sie fließt die Säure mittels geeigneter Leitungen aus den Kammern oder Türmen, am besten unter Zwischenschaltung geeigneter Vorratsbehälter ein. Ist ein solches Druckgefäß gefüllt, so wird der Säurezufluß abgestellt und statt dessen ein anderes Ventil geöffnet, durch das vermittels einer Luftpumpe Luft zugeleitet wird. Diese treibt dann die Säure durch ein Steigrohr in die Höhe, und zwar in Vorratsbehälter, die sich über dem betreffenden Turme befinden, und die dazu dienen, diesen regelmäßig mit der Säure zu berieseln. Da die Turmbauten mitsamt Fundament und darüber stehendem Behälter öfters eine Höhe von mehr

als 30 m über dem Erdboden erreichen, und da das spezifische Gewicht von Schwefelsäure der hier in Betracht kommenden Stärke bis zu 1,7 beträgt, so handelt es sich hier um einen Druck von unter Umständen 5 Atmosphären oder mehr, namentlich wenn wir die in den Druckleitungen entstehenden Reibungsverluste noch berücksichtigen.

Die Abbildungen auf Tafel 2 zeigen den Plan einer derartigen Anlage zur Herstellung von Schwefelsäure. Es ist angenommen, daß es sich um zwei Kammersysteme handelt, die zur Verarbeitung der bei der Abröstung von Zinkblende entwickelten Gase zu dienen haben. Man pflegt in der Praxis nämlich lieber den nötigen Kammerraum auf mindestens zwei Systeme zu verteilen, als nur ein einziges größeres anzulegen, um so im Falle von Betriebsstörungen nicht gleich die ganze Anlage still stellen zu müssen. Auch läßt sich hierdurch den wechselnden Anforderungen des Absatzes eher Rechnung tragen.

Es befindet sich nun bei A der Platz, wo die von der Grube kommenden Erze gelagert werden. B ist der Raum für Steinbrecher und Kollergang, wo die Erze so weit zerkleinert werden, daß sie die nötige Feinheit für die Abröstung erhalten. In der Rösthalle C befinden sich sechs große Doppelöfen, denen die zerkleinerten Erze mittels einer darüber hinweglaufenden Schienenbahn zugeführt, und in die sie mittels Kippwagen und Trichter eingefüllt werden. Die Gase sammeln sich hierauf in dem Sammelkanal D und können von da aus mittels der Kanäle E je nach Bedürfnis auf die beiden Glover F verteilt werden, die sich gemeinschaftlich mit den Gay-Lussactürmen K auf einem Fundament so hoch über dem Erdboden erheben, daß die Gase,


L
T
Q
K
P
F
G
C
D
Z
I
M
O
N
m 0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
Z
C
D
C
E₁
F₁
K₁
K₂
E₂
F₂
B
S
R
U
V
A
X
Y
H
W
I
P₁
P₂
Q

Tafel 2.

um in sie einzutreten, eine Abwärtsbewegung ausführen müssen.

Die Gase werden nunmehr durch Leitungen G in die eigentlichen Bleikammern H eingeführt, die in vorliegendem Falle in eine Vorkammer, zwei Hauptkammern und eine Hinterkammer eingeteilt sind. Die Kammern ruhen auf hölzernen, eisernen oder gemauerten Pfeilern, die in der Abbildung nicht wiedergegeben sind, da es sich nur um eine schematische Darstellung des Kammersystems im ganzen handelt. Aus der Hinterkammer gelangen die Gase nunmehr in eine Leitung I, die sie wieder nach dem Turmbau zurückführt, und die durch ihre große von Luft umspülte Oberfläche die für die Wirkung des Gay-Lussacturmes nötige Abkühlung bewirkt. Aus dem Gay-Lussac K gelangt schließlich der unkondensierte Gasrest durch das Rohr L ins Freie. Hier soll eigentlich nur noch aus der atmosphärischen Luft herrührender Stickstoff nebst einigen Prozenten an überschüssigem Sauerstoff austreten.

Unter den Kammern befinden sich ausgebleite Holzbehälter M und N zur Aufnahme der aus ihnen und aus dem Turme abfließenden Säure. Stärkere Säure von wenigstens 1,7 spezifischem Gewicht läßt sich auch in schmiedeeisernen Behältern aufbewahren, wie dies vielfach geschieht.

In dem Boden versenkt sind dann die Druckzylinder O angeordnet, von wo aus die Säure in Behälter P und Q befördert wird, die sich oben in dem Turme über F und K befinden. Die zur Erzeugung des nötigen Luftdruckes dienende Pumpe, sowie ein Ausgleichsbehälter zur Regelung des Luftdruckes befinden sich in dem Raum R. Bei S sind die Dampfkessel, die den für die Speisung der Kammern und für das Arbeiten der Ma-

schine nötigen Dampf liefern. T ist der hierzu gehörige Schornstein. Bei U befinden sich Öfen zum Eindampfen der Schwefelsäure, von denen nachher noch besonders die Rede sein wird. V ist das Fabriklaboratorium.

Der unter den Kammern befindliche Raum W kann zur Lagerung von Blei, Schamottesteinen, Erz, Kohle oder dergleichen benutzt werden. Auch pflegen sich hier die Vorratsgefäße für Säure zu befinden. Früher ordnete man auch noch die Eindampfapparate, sowie sonstige Fabrikationsvorrichtungen hier an, was sich jedoch auf die Dauer nicht als zweckmäßig erwiesen hat.

X ist der Lagerplatz für die zum Betriebe der Dampfkessel, der Eindampfapparate und der Röstöfen nötigen Kohlen, Y ein Platz, wo zum Versand fertige Schwefelsäure in sogenannten Korbflaschen aufbewahrt werden kann, während sie meistens an größere Abnehmer in sogenannten Kesselwagen verschickt wird, das ist in eisernen, unmittelbar auf Eisenbahnwagen befestigten Behältern.

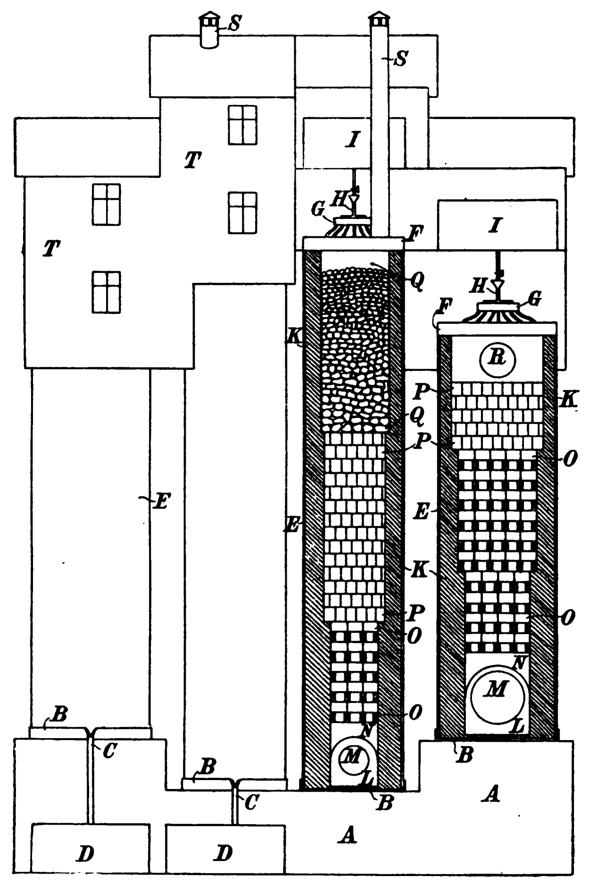
Z schließlich ist der Raum für die Aufbewahrung des gerösteten Erzes, das von hier aus der Zinkhütte zugeführt wird.

Ferner ist auf Tafel 3 die Konstruktion je zweier Glover- und Gay-Lussactürme noch einmal besonders dargestellt. Die beiden Türme links, für das eine System, sind in Ansicht, die beiden Türme rechts im Schnitt gezeichnet. Weggelassen sind die Stützen, die das Blei der Türme und deren Oberbau tragen, da sonst die Zeichnung zu sehr durch Einzelheiten verwirrt werden würde. Diese Stützen sind im allgemeinen aus Holz, namentlich wenn es sich um runde Türme handelt. Sind die Türme viereckig, so tritt vielfach Eisen an deren Stelle.

Unter den Türmen befindet sich, wie bereits erwähnt, ein Unterbau A, der mitunter für die einzelnen Türme verschieden hoch ist. Namentlich pflegt er für den Glover höher zu sein, damit hier die Gase auf jeden Fall in die Höhe steigen müssen, ehe sie von den Öfen in den Turm treten, während der Gay-Lussac niedriger stehen kann, da die Gase doch aus der letzten Kammer eine Abwärtsbewegung machen müssen, um in ihn hinein zu gelangen. Auch empfiehlt es sich schon deshalb den Gay-Lussac niedriger zu stellen, um bei der bedeutenderen Höhe dieses Turmes möglichst an Gesamthöhe des Baues zu sparen.

Die Türme stehen nun zunächst auf Schalen B aus dem stärksten Bleiblech. Diese Schalen haben nicht nur die am Boden des Turmes sich ansammelnde Säure aufzunehmen, sondern auch die ganze Last des Turmeinsatzes zu tragen. Ein Auslauf C führt die Säure von hier aus in Behälter D, von wo aus sie zu beliebiger Verwendung abgelassen werden kann, in der Regel aber in Druckzylinder zu gelangen pflegt.

Der Bleimantel E der Türme ist nun so in die Bodenschale eingehängt, daß er einen Glockenverschluß für die den Turm erfüllenden Gase bildet. Er ist oben durch einen Bleideckel F geschlossen. Dieser letztere besitzt einen aufgebogenen Rand und enthält zahlreiche Fächer mit je einer Öffnung, durch die Säure in das Innere des Turmes einfließt, ohne daß gleichzeitig Gas entweichen kann. Diese Fächer werden von einem Verteiler G gespeist, dem die Säure mittels eines Segnerschen Rades H zugeführt wird. Die ganze Einrichtung ist ähnlich wie diejenige bei den Türmen für Salzsäurekondensation, an denen auf Tafel 6 weitere Einzelheiten gezeigt werden. Bei I befinden sich dann



Tafel 3.

Behälter, aus denen die Säure auf die Türme auffließt, und die mittels der bereits mehrfach erwähnten Druckgefäße gespeist werden.

Die Türme sind innen mit Schamottesteinen K ausgekleidet, und zwar in nach oben sich verjüngenden Schichten. Diese Schamottesteine sind nicht durch Mörtel verbunden, sondern trocken in den Turm eingebaut. Sie haben wesentlich den Zweck, die Bleiwandungen des Turmes gegen den Druck der Turmfüllung zu sichern, wogegen jene den Turm nach außen dicht zu erhalten hat. Im untersten Teile des Turmes befindet sich eine Kammer L, in die das Gaszuführungsrohr bei M mündet. Sie ist von Bögen N aus Schamottesteinen überdeckt, zwischen denen sich Schlitze zum Durchgang der Gase befinden.

Was die innere Füllung der Türme anbetrifft, so pflegt der Gloverturm meistens mit säurefestem Steinmaterial ausgesetzt zu sein. In der Zeichnung besteht diese Füllung unten bei O aus Schamottesteinen, die gitterförmig-kreuzweise eingesetzt sind, während darüber bei P sich einige Reihen von senkrecht aufgestellten Tonrohrstücken befinden, die gleichfalls eine Art Gitterwerk bilden, durch das Säure und Gase sich ihren Weg zu suchen haben.

Der Gay-Lussacturm ist gleichfalls in seinem untersten Teile mit kreuzweisen Schichten aus Schamottesteinen ausgesetzt. Hierauf folgt ebenfalls eine Anzahl von Schichten aus Steinzeugringen. Der oberste Teil Q ist dagegen mit Koksstücken angefüllt, und zwar so, daß die untersten Schichten am gröbsten sind, während die Füllung nach oben immer feiner wird. Hierdurch wird bewirkt, daß der sich in dem Turm niederschlagende Schlamm sich wesentlich nur in den obersten Schichten

ansammelt, so daß bei einer Verstopfung des Turmes diese leicht ausgeräumt und durch frischen Koks ersetzt werden können. Man darf zur Füllung dieser Türme nur den allerhärtesten Koks nehmen, der eine silbergrau glänzende Farbe haben muß, und dessen einzelne Stücke sorgfältig auszusuchen sind. Gewöhnlicher schwarzer Koks würde bald mürbe werden, indem er einmal durch mechanische Einwirkungen zerrieben, dann aber auch durch chemische Einflüsse allmählich unter Bildung von Kohlensäure zersetzt werden würde. Da diese chemischen Einflüsse in dem heiß gehenden Gloverturm bedeutend stärker sind als im kalt gehenden Gay-Lussac, so darf im ersteren Koks überhaupt nicht verwendet werden.

Die Gase treten dann aus dem Gloverturm durch das Rohr R nach den Kammern über, während sie aus dem Gay-Lussac durch ein in seiner Decke befindliches Rohr S ins Freie entweichen. Um den oberen Teil der Türme befindet sich dann noch ein Schutzbau T, der die Berieselungsvorrichtungen und die Säurebehälter vor den Einflüssen der Witterung schützt. Natürlich stehen auch die Säurebehälter bei D nicht im Freien; der Einfachheit halber sind sie hier als unmittelbar neben den Turmfundamenten stehend gezeichnet.

Besondere Ausgestaltungen des Schwefelsäurekammerverfahrens.

Nachdem man lange Zeit hindurch das Verfahren der Schwefelsäureherstellung in Bleikammern für etwas in seiner Art vollkommenes gehalten hatte und zu der Ansicht gelangt war, daß sich Verbesserungen daran wohl kaum noch anbringen ließen, so wurden doch in den letzten Jahren durch den Erfolg des Schwefel-

säureherstellungsverfahrens unter Zuhilfenahme sogenannter Kontaktmassen die Erfinder angeregt, sich auch der Ausgestaltung des Kammerverfahrens nach Möglichkeit zu widmen, um es nicht von dem Anhydridverfahren unterdrücken zu lassen. Wenn auch über manche der hier zu erwähnenden Vorschläge die Versuche noch nicht abgeschlossen sind, so seien doch die wichtigsten hier erwähnt, um einen Überblick über die Bestrebungen auf diesem Gebiete zu geben, und weil sich voraussichtlich doch manche dieser Neuerungen dauernd in der Praxis behaupten werden.

Zunächst wurden Vorschläge laut, den ungemein großen Kammerraum der Schwefelsäuresysteme nach Möglichkeit zu beschränken, indem man einen Teil der von den Kammern zu leistenden Arbeit nach Art der Glover gebauten Türmen übertragen wollte. Ja man ging sogar soweit, die Behauptung aufzustellen, daß die Kammern sich bei geeigneter Arbeitsweise gänzlich durch Hintereinanderschaltung einer Reihe derartiger Türme ersetzen ließen.

Am bekanntesten in dieser Hinsicht sind die von Lunge konstruierten Plattentürme geworden. Dies sind Türme aus säurefestem Steinzeug, ausgesetzt mit einer großen Zahl übereinander liegender Siebplatten aus dem nämlichen Material, durch die sich die Gase von unten nach oben ihren Weg bahnen müssen, während ihnen gleichzeitig von oben nach unten Flüssigkeit entgegenrieselt.

Ein anderer Vorschlag geht dahin, und ist ebenfalls bereits öfters in der Praxis ausgeführt worden, statt der viereckigen Schwefelsäurekammern solche von der Form eines stehenden Zylinders zu nehmen und die eintretenden Gase so in diese einzuführen, daß sie tangen-

tial zur Zylindermantelfläche eintraten. Hierdurch wird den Gasen eine zunächst an den Wandungen der Kammer entlang führende, dann aber bei Rückkehr zur Einströmungsöffnung spiralförmig ins Innere abbiegende Bewegung erteilt und somit eine gute Durchmischung des Kammerinhaltes herbeigeführt. Diese Durchmischung wurde somit statt durch den Einbau von Siebplatten, durch eine Wirbelbewegung der Gase erzeugt. Schließlich traten sie in der Richtung der Kammerachse aus dieser aus, um dann in die nächste Kammer geleitet zu werden. Es arbeiten nach diesem sogenannten Tangentialkammersystem bereits verschiedene Fabriken mit gutem Erfolge.

Ein weiterer Weg, um die in dem einmal gegebenen Kammerraum zu erreichende Ausbeute an Schwefelsäure zu erhöhen, ist der, die Temperatur in den Kammern möglichst niedrig zu machen. Zu diesem Zwecke kann man zunächst statt des in die Kammern einzublasenden Dampfes Wasser durch geeignete Düsen möglichst fein zerstäuben. Dies Verfahren ist sehr naheliegend und schon verschiedentlich ausgeführt, aber meistens wieder aufgegeben worden. Der Grund hierfür liegt nicht in der Sache selbst, sondern darin, daß die verwendeten Düsen sich nach kurzer Zeit entweder verstopften, indem sich Unreinigkeiten aus dem Wasser in der notwendigerweise äußerst feinen Düsenöffnung festsetzten, oder darin, daß die Düsen durch die Säure zerfressen wurden.

Ein anderer Weg, die Kammertemperatur möglichst herabzudrücken und damit die Bildung von Schwefelsäure möglichst zu erleichtern, ist der, die Kammern von außen zu kühlen, indem man entweder ihre Oberfläche mit Wasser berieselt, oder indem man von

Wasser durchströmte Rohre, sogenannte Kühltaschen, von außen in den Kammerraum hineinragen läßt. Ob der hierfür erforderliche Aufwand an Kühlwasser allerdings nicht größer ist als die zu erzielenden Vorteile, ist eine andere Frage.

Auch den Zugverhältnissen in den Kammern hat man neuerdings besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Geschah ursprünglich die Bewegung der Gase in den Kammern nur durch natürlichen Zug, so ging man bald dazu über, die Kammern mit einem gut ziehenden Schornstein zu verbinden, so daß die aus dem Gay-Lussacturm austretenden Gase in diesen mündeten. Jedoch hat diese Anordnung außer dem Vorzug, jederzeit einen beliebig starken Zug im System hervorbringen zu können, doch auch andererseits wieder den Nachteil, daß die Farbe der austretenden Gase nicht so leicht überwacht werden kann, wie auch den, daß die mit der Bedienung der Kammer beauftragten Arbeitskräfte leicht zu starken Zug geben können.

Neuerdings hat man sich statt dessen mehr der Anwendung von Ventilatoren zur Zugregelung in den Schwefelsäurekammern zugewendet und damit bei ungünstigen Zugverhältnissen der betreffenden Systeme wesentliche Erfolge erzielt, wogegen gut gebaute Systeme auch ohne Anwendung dieses Apparates zufriedenstellend zu arbeiten imstande sind.

Vorrichtungen zum Konzentrieren der Schwefelsäure.

Die aus den Schwefelsäurebleikammern abfließende Säure muß für viele Zwecke noch konzentriert werden. Hier kommen hauptsächlich zwei Stärken in Betracht, nämlich einmal Säure von 1,7 spezifischem Gewicht, die in der Technik als 60 grädige Säure bekannt

ist, sowie ferner solche von 1,84 spezifischem Gewicht, gewöhnlich 66 grädige Säure genannt. Diese Grade beziehen sich auf das auch heutzutage noch in der Praxis vielfach im Gebrauch stehende Aräometer nach Baumé, das ein Spindelaräometer mit willkürlicher Einteilung ist. Außer dem Nachteil, daß seine Grade in keiner leicht ersichtlichen Beziehung zum spezifischen Gewicht stehen, ist hier namentlich noch der Übelstand vorhanden, daß die Baumépspindeln nicht überall nach gleichen Grundsätzen eingeteilt werden. Jedoch pflegt man sich in Deutschland jetzt meistens der sogenannten rationellen Bauméskala zu bedienen, deren Beziehung zum spezifischen Gewicht aus folgenden Formeln hervorgeht:

$$d = \frac{144.3}{144.3 - n};$$

$$n = \frac{144.3\,(d - 1)}{d}.$$

Hierbei bedeutet d das spezifische Gewicht und n die betreffende Gradzahl, die, je nachdem es sich um Flüssigkeiten leichter oder schwerer als Wasser handelt, ein negatives oder positives Vorzeichen hat.

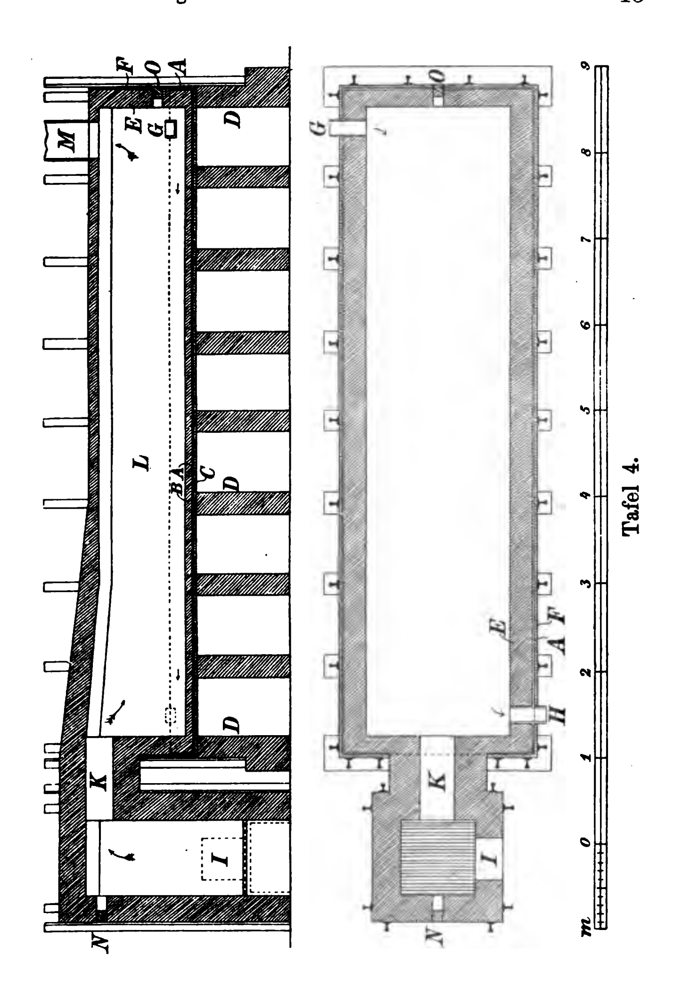
Soviel über den Größenwert der Baumégrade. Wir werden uns jedoch in diesem Buche bei Angaben über die Dichte einer Flüssigkeit ausschließlich des wirklichen spezifischen Gewichtes bedienen und Baumégrade nur insofern erwähnen, als sie die im Handel übliche Bezeichnung gewisser Flüssigkeiten bilden.

Um nunmehr die Schwefelsäure auf eine Stärke von 1,7 spezifischem Gewicht, entsprechend einem Gehalt an etwa 77 % reiner Schwefelsäure (H_2SO_4) einzudampfen, bedient man sich langgestreckter **Ein-**

dampföfen, in denen die Säure in Bleipfannen den Feuergasen entgegenfließt. Diese Eindampföfen sind, ebenso wie auch der Gloverturm, der Gay-Lussac und noch zahlreiche andere Apparate der chemischen Industrie, nach dem Grundsatze des Gegenstromes konstruiert, der darin besteht, daß man aufeinander wirkende Gase, Flüssigkeiten oder auch feste Körper so bewegt, daß sie in dem nämlichen Apparat die entgegengesetzte Richtung verfolgen. Hierdurch wird eine möglichst vollständige Wechselwirkung der beiden Teile erzielt. In diesem Falle kommen z. B. die heißesten Gase mit der bereits am stärksten eingedampften Säure zum Wärmeaustausch, während die bereits stärker abgekühlten Gase mit der dünnsten und kältesten Säure in Berührung treten, so daß überall ein möglichst großer Wärmeunterschied zwischen Säure und Feuergasen besteht und somit die Wirkung der letzteren wesentlich unterstützt wird.

Man unterscheidet Eindampfapparate mit Unterfeuer, bei denen die Feuergase unter den von der Säure erfüllten Bleipfannen hinwegstreichen, und solche mit Oberfeuer, bei denen die Feuergase sich oberhalb der Säureoberfläche befinden. Da in letzterem Falle Feuergase und Säure unmittelbar aufeinander wirken können, auch erstere die sich entwickelnden Dämpfe mit sich wegreißen, so findet bei ihnen eine vollkommenere Ausnutzung des Brennmaterials statt. Andererseits wird bei ihnen die Säure durch Flugasche verunreinigt, so daß sie nur in dem Falle Anwendung finden können, wo an die Reinheit der Säure keine besonderen Anforderungen gestellt werden.

Tafel 4 stellt eine derartige Eindampfanlage mit Oberfeuer dar. Deren Hauptteil bildet die bleierne



Tafel 4.

Pfanne A, die mit Schamottemauerwerk B ausgesetzt ist und auf eisernen Platten C ruht. Diese werden von den Pfeilern D getragen. Das in der Pfanne ruhende Mauerwerk bildet einen von vier Mauern E umschlossenen Raum, der das Gewölbe trägt. Eiserne Platten F dienen in Verbindung mit Schienen und in der Abbildung nicht dargestellten Zugeisen dazu, das Ganze zusammenzuhalten. Die Säure fließt bei G ein und bei H aus, während die Feuergase von dem Rost I aus über die Platten K nach L gelangen und mitsamt dem von ihnen aufgenommenen Wasserdampf über M abziehen.

Um die Säure stärker als hierin möglich einzudampfen, bedient man sich aus Platin konstruierter Apparate. Meistens sind diese in der Weise mit einer Eindampfanlage auf 1,7 spezifisches Gewicht verbunden, daß eine Feuerung zunächst die Platinschalen heizt, worauf die abziehenden Feuergase unter Bleipfannen geleitet werden, um die Säure zunächst soweit einzudampfen, daß sie, auf kalte Säuren berechnet, ein spezifisches Gewicht von 1,7 hat. Sie fließt dann aus den Bleipfannen unmittelbar in die Platinschalen, so daß kein Verlust an Wärme stattfindet. Die Platinschalen sind innen zweckmäßig vergoldet, um sie desto weniger angreifbar durch die Schwefelsäure zu machen. Sie sind sehr sorgfältig zu behandeln, da sie sonst leicht durchbrennen. Etwa entstandene Löcher werden durch Löten mittels Gold unter Zuhilfenahme des Wasserstoffgebläses ausgebessert. Die Konstruktion der Platineindampfapparate im einzelnen ist sehr verschieden. Jeder Erfinder lenkt sein Augenmerk darauf, mit möglichst wenig des teuren Materials auszukommen und dementsprechend auf einen möglichst

geringen Raum eine möglichst große Wirkung zu erzielen.

Die in den Platinapparaten erzeugte Säure hat ein spezifisches Gewicht von etwa 1,84 und einen Gehalt von 92 bis 98 % an Schwefelsäure. Da bei so starker Säure der Schwefelsäuregehalt in keinen einfachen Beziehungen mehr zum spezifischen Gewicht steht, so ist der Begriff konzentrierte oder 66 grädige Schwefelsäure sehr wenig bestimmt; an seine Stelle tritt demnach hier zweckmäßig die Angabe des wirklichen Prozentgehaltes.

Die aus einem solchen Eindampfapparat entweichenden Dämpfe sind nicht reines Wasser, sondern bestehen aus verdünnter Schwefelsäure. Sie werden besonders niedergeschlagen und finden als Destillatschwefelsäure da Anwendung, wo man eine besonders reine verdünnte Schwefelsäure braucht, wie z. B. zum Füllen von Akkumulatoren für elektrische Zwecke usw.

Außer Platinapparaten dienen in England vielfach noch solche aus Porzellan, in Amerika solche aus Gußeisen und früher auch solche aus Glas zum Eindampfen der starken Schwefelsäure. Jedoch sind Porzellan und namentlich Glas durch die Zerbrechlichkeit des Materials auf die Dauer noch teurer als Platin, während bei gußeisernen Schalen eine Verunreinigung der Säure mit Eisen nicht zu vermeiden ist.

Stärker als auf ungefähr 98 % Gehalt läßt sich Schwefelsäure nicht eindampfen, da eine Säure von dieser Stärke als solche abdestilliert. Wollte man stärkere Säure haben, so mußte man früher die so erhaltene konzentrierte Säure noch mit der nötigen Menge an Schwefelsäureanhydrid versetzen. Als ein anderer Weg zur Herstellung stärker konzentrierter Säure bot

sich außerdem noch das Gefrierverfahren dar, das an einigen Orten ausgeführt wurde und eine Säure von fast 100 % Gehalt lieferte. Hierbei wurde die Säure von 98 % stark abgekühlt, wodurch sich reine Schwefelsäure, sogenanntes Monohydrat, in Kristallen aus ihr abschied. Dieses wurde in Zentrifugen von der anhängenden Flüssigkeit befreit und kam dann mit einem Gehalt von etwa $99^1/_2$ % Schwefelsäure in den Handel.

Neuerdings ist jedoch dieses Gefrierverfahren durch die seitdem gemachten Fortschritte in der Herstellung von Schwefelsäureanhydrid überflüssig geworden, da es nun ein Leichtes ist, Säure jeder beliebigen Stärke durch Vermischen von Schwefelsäureanhydrid mit Wasser oder mit schwächerer Schwefelsäure herzustellen. Aus diesem Grunde dürften wohl auch in Zukunft die teuren Eindampfapparate zur Herstellung von 66-grädiger Schwefelsäure verschwinden und durch Vorrichtungen zum Vermischen des Anhydrids mit Wasser ersetzt werden.

Herstellung von Salpetersäure und Bisulfat.

Es wurde bereits erwähnt, daß zur Herstellung von Schwefelsäure nach dem Kammerverfahren eine gewisse Menge an **Salpetersäure** nötig ist. Diese wird als ein Nebenbetrieb der Schwefelsäurefabriken gewonnen, und zwar in der Weise, daß Natronsalpeter, auch Chilisalpeter genannt, in gußeisernen Retorten mit Schwefelsäure erhitzt wird. Hierbei destilliert die Salpetersäure ab, und es bleibt saures schwefelsaures Natron oder **Bisulfat** zurück, welch letzteres demnach ebenfalls als ein Nebenerzeugnis der Schwefelsäure-

fabrikation erscheint. Der hierbei stattfindende Vorgang wird durch die Gleichung ausgedrückt:

$$NaNO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_3.$$

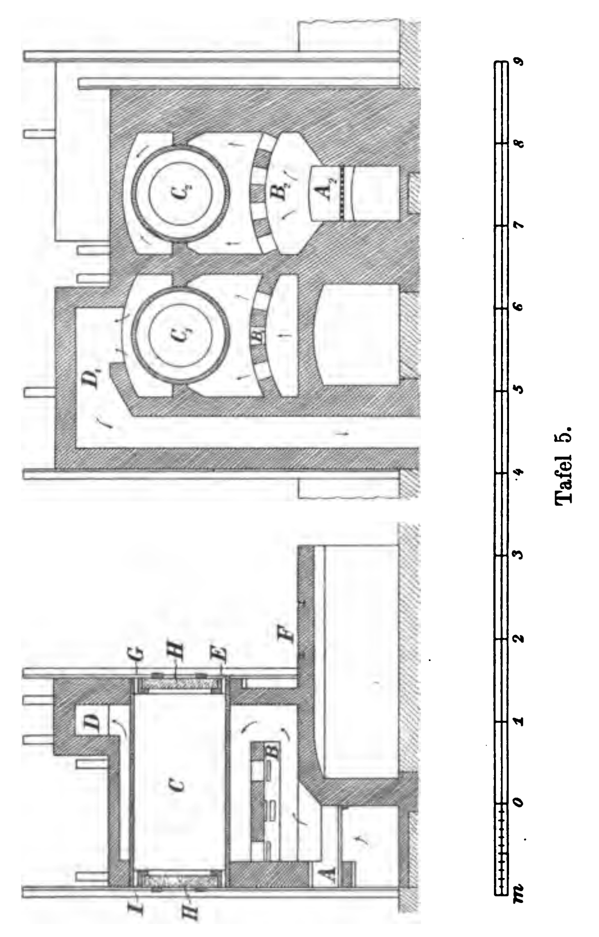
Da die angewendete Schwefelsäure gewöhnlich mehr oder weniger Wasser enthält, so wird der abdestillierenden Salpetersäure meistens ein gewisser Wassergehalt beigemengt sein, wodurch sich dann nicht reine Salpetersäure, sondern eine wässerige Lösung davon in den mit dem Apparat verbundenen Vorlagen ansammelt. Auch treten meistens unerwünschte Nebenzersetzungen ein, indem sich ein Teil der Salpetersäure unter Abspaltung von Wasser in Stickoxyde verwandelt, wodurch einerseits die Verdünnung der entstehenden Salpetersäure noch vergrößert wird, andererseits dieser die bekannten roten Dämpfe beigemischt werden.

Auf Tafel 5 findet sich ein Ofen zur Destillation von Salpetersäure dargestellt. Es ist ein Doppelofen für zwei liegende Retorten, deren Stirnflächen durch Sandsteindeckel verschlossen sind. A ist die Feuerung, B ein durchbrochenes Gewölbe, das die Retorten vor dem Angriff der Stichflamme schützt. Die Flammen umspülen dann die Retorten C und gelangen durch den Feuerzug D zum Kamin. Die Löcher E dienen zum Ablassen des bei der angewandten Hitze flüssigen Bisulfates, das in eiserne Schalen ausfließt, die auf der Schienenbahn F vermittels kleiner Wagen zu- und weggeführt werden. Die Öffnung G dient zum Einfließenlassen der jeweils nötigen Menge an Schwefelsäure, während die Füllung an Salpeter vorher nach Abnehmen eines der Deckel H eingebracht worden ist. Durch I entweicht die Salpetersäure in die zu ihrer Verdichtung dienenden Vorlagen.

Als solche sind zunächst schraubenförmig aufgewundene und in stetig erneuertem Wasser stehende Steinzeugrohre, sogenannte Kühlschlangen, angeordnet. Es folgt dann eine Reihe von zweihalsigen Flaschen, gleichfalls aus Steinzeug, die durch U-Rohre miteinander verbunden sind, und in denen sich die Säuredämpfe niederschlagen. Diese Flaschen haben etwa die nämliche Gestalt, wie die Tafel 7 mit einer Anlage zur Kondensation der Salzsäure abgebildeten, jedoch mit dem Unterschiede, daß in ihnen keine Durchlässe für die Bewegung einer zur Aufnahme der Gase bestimmten Flüssigkeit angebracht sind, da sich die Salpetersäure an und für sich, und nicht in wässeriger Lösung, niederschlagen muß. Zum Schluß folgt dann ein Steinzeugturm, der in seinem Innern mit Steinzeugplatten ausgesetzt ist, und der von Wasser oder besser noch von Schwefelsäure berieselt wird, um die bis dahin noch nicht verdichteten Gase zu absorbieren. Zweckmäßig wird diese Absorption durch das Einblasen von Luft, gleichgerichtet mit dem Strom der Gase, befördert, wodurch eine Oxydation der vorhandenen niederen Stickoxyde bewirkt wird.

Mitunter arbeitet man auch in der Weise, daß man in die Retorten, woraus die Destillation der Salpetersäure stattfindet, oder dicht hinter diesen, Luft einbläst, um so von Anfang an die Reduktion der Salpetersäure zu verhindern und die gebildeten Gase möglichst rasch aus der ihre Zersetzung befördernden Hitze der Retorte zu entfernen.

Besser wird dieser Zweck indessen durch die Anwendung des entgegengesetzten Mittels erreicht, indem man nämlich an das Ende des Gaswegs eine Luftpumpe anschließt, so daß die Destillation der Säure



Tafel 5.

unter vermindertem Druck stattfindet. Hierdurch wird die Destillationstemperatur wesentlich herabgesetzt und somit die Säure vor Zersetzung bewahrt. Ein ähnliches Arbeiten unter Luftleere findet in der Industrie bei Destillationen sehr häufig Anwendung und ermöglicht die Durchführung vieler Prozesse, die unter gewöhnlichem Luftdruck überhaupt nicht in der gewünschten Weise verlaufen.

Die fertige Salpetersäure kann mittels Durchblasens warmer Luft von niederen Stickoxyden befreit werden. Hierdurch werden auch darin enthaltene Chlorverbindungen ausgetrieben. Diese letzteren verdanken einem Gehalte des Salpeters an überchlorsauren Salzen ihre Entstehung. Die beim Blasen der Säure entstehenden Gase werden mit in den am Ende der Kondensationsanlage befindlichen Turm eingeführt und hier durch Oxydation wieder gewonnen.

Die Salpetersäure findet in der Industrie ausgedehnte Anwendung. Namentlioh dient sie in der Schwefelsäureindustrie als Sauerstoffüberträger; ferner in der Industrie der Explosivstoffe zur Herstellung der verschiedenen Nitroverbindungen, insbesondere der Schießbaumwolle, des Nitroglycerins usw. Auch bei der Herstellung der organischen Farbstoffe findet sie zum Nitrieren ausgedehnte Verwendung.

Das als Nebenerzeugnis gewonnene Bisulfat wurde früher fast nur als ein lästiger Abfall der Fabrikation angesehen und vielfach weggeworfen. Neuerdings verarbeitet man es dagegen mit Vorteil auf Sulfat (neutrales schwefelsaures Natron). Geringe Mengen davon werden als Ätzmittel verwendet und führen dann im Chemikalienhandel den Namen Weinsteinpräparat.

Außer auf die vorbeschriebene Weise wird Salpetersäure in größerem Maßstabe nicht dargestellt; jedoch sind einige Vorschläge in dieser Hinsicht gemacht worden, die wir hier nicht unerwähnt lassen wollen. Zunächst gehen diese dahin, statt von dem in der Natur vorkommenden Salpeter von einer anderen Stickstoffquelle auszugehen, nämlich von dem Ammoniakgehalte des Gaswassers. Das aus diesem gewonnene **Ammoniak** soll im Gemisch mit Luft über fein verteiltes Platin geleitet werden, wobei folgende Umsetzung stattfinden würde:

$$NH_3 + 2\,O_2 = HNO_3 + H_2O.$$

Jedoch ist dies Verfahren schon aus dem Grunde für die Praxis nicht geeignet, weil der Preis des Stickstoffs in Gestalt von Salpetersäure und in Gestalt von Ammoniak ungefähr derselbe ist, sich somit die Umwandlungskosten aus dem einen Material in das andere nicht bezahlt machen würden.

Ein anderer Weg zur Erzeugung von Salpetersäure ist derjenige **aus atmosphärischer Luft.** In der Tat sind in dieser solche Mengen an Stickstoff und Sauerstoff vorhanden, daß durch deren Vereinigung sich unbegrenzte Mengen von Salpetersäure würden gewinnen lassen, wenn diese nicht bei der Trägheit des Stickstoffs zum Eingehen chemischer Verbindungen nur so sehr schwer ins Werk zu setzen wäre. Bei genügend starker Erhitzung eines Gemenges von Stickstoff und Sauerstoff entstehen Spuren von Stickstoff-Sauerstoffverbindungen. So z. B. bilden sich solche bei dem Schmelzen des Quarzglases im Knallgasgebläse, wobei eine Temperatur von 2400 ° C erreicht wird. Für die Technik kommt hier indessen als Hitzequelle

nur der elektrische Strom in Betracht: es sind denn auch schon zahlreiche Verfahren vorgeschlagen worden, um diesen zu dem hier in Rede stehenden Zweck nutzbar zu machen. Näheres über diesen Gegenstand wird in dem Bändchen über elektrochemische Industrie mitgeteilt werden.

Herstellung der schwefligen Säure.

Daß die schweflige Säure sich beim Rösten von Schwefel oder Schwefelerzen an der Luft bildet, haben wir bereits gesehen. Sie wird im allgemeinen nicht als solche verwendet, sondern ohne weiteres auf Schwefelsäure verarbeitet. Jedoch ist auch ein gewisser Bedarf an schwefliger Säure als solcher vorhanden.

Handelt es sich um die Gewinnung von **schwefliger Säure,** so werden die Gase in ähnlichen Kondensationstürmen, wie es der Gloverturm ist, mit kaltem Wasser behandelt, das ihnen über eine Füllung von Koks entgegenläuft. Die so erhaltene Lösung von schwefliger Säure in Wasser wird dann durch Erhitzen zerlegt, wobei die schweflige Säure entweicht, während die Verunreinigungen, insbesondere Flugstaub, in dem Wasser zurückbleiben.

Handelt es sich nun um die Gewinnung wasserfreier schwefliger Säure, so werden die ausgetriebenen Gase durch einen zweiten Bleiturm geleitet, in dem ihnen Schwefelsäure entgegenfließt. Diese hat eine größere Verwandtschaft zum Wasser als schweflige Säure, so daß sie das Wasser an sich nimmt und die Gase trocknet. Sie gelangen nunmehr in Kompressionspumpen und werden hier zu einer Flüssigkeit verdichtet. Diese Verdichtung geht verhältnismäßig leicht vor sich, indem schweflige Säure bei 15 ° C nur einen

Druck von 2,7 Atmosphären ausübt, während bei — 10 ° C die schweflige Säure schon unter gewöhnlichem Druck flüssig wird. Infolgedessen sind auch die Transportzylinder für verflüssigte schweflige Säure nur auf 30 Atmosphären Druck zu prüfen und können in verhältnismäßig recht großen Abmessungen hergestellt werden.

Soll die schweflige Säure dagegen in wässeriger Lösung benutzt werden, eine Verwendungsweise, die indessen nur von beschränktem Umfange ist, so werden die aus der ersten Lösung ausgetriebenen Gase nicht getrocknet und komprimiert, sondern alsbald in reinem Wasser wieder verdichtet.

Die schweflige Säure dient namentlich zum Betriebe von Eis- und Kältemaschinen, Abwärmekraftmaschinen und dergleichen. Sie dient ferner in geringem Umfange auch als Bleichmittel, in welcher Hinsicht sie sich von dem Chlor durch weniger energische und die Konstitution der damit behandelten organischen Verbindungen nicht zerstörende Wirkung unterscheidet. Sie wird hier insbesondere zum Bleichen von Wolle verwendet.

Eine Zeitlang bediente man sich der auf die besprochene Weise gereinigten schwefligen Säure auch zur Herstellung des Schwefelsäureanhydrids. Gegenwärtig hat man jedoch gefunden, daß es der vorherigen Niederschlagung der schwefligen Säure mit Wasser zum Zwecke ihrer Reinigung für die Anhydridfabrikation nicht bedarf, reinigt sie vielmehr für diesen Zweck, wie später zu beschreiben sein wird, auf anderem Wege.

Herstellung des Schwefelsäureanhydrids.

Die Herstellung des **Schwefelsäureanhydrids** geschah früher ausschließlich durch die Destillation von Sulfaten, und zwar ursprünglich am Harz in der Gegend von Nordhausen, weshalb die Anhydrid enthaltende rauchende Schwefelsäure unter dem Namen Nordhäuser Vitriolöl bekannt war. Hierbei gingen Umsetzungen vor sich, wie z. B.:

$$2\,FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_2 + SO_3$$
$$Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3\,SO_3.$$

Diese Industrie, die die älteste Form der Schwefelsäureherstellung bildete, wurde dann durch den Dreißigjährigen Krieg in Deutschland zerstört und später nur noch auf gewissen böhmischen Werken betrieben. So einfach die Sache aussah, so war sie dennoch in der Ausführung ziemlich umständlich; man konnte nur mit verhältnismäßig kleinen Retorten arbeiten und hatte hierbei sowohl an Feuerung, wie an Ersatz zerbrochener Gefäße große Aufwendungen zu machen. Selbst die Verwendung des hierbei sich ergebenden Rückstandes von Eisenoxyd, der als Caput mortuum in gemahlenem Zustande eine geschätzte Anstrichfarbe bildete, konnte den Preis des Anhydrids nicht wesentlich vermindern, so daß dessen Anwendung nur recht beschränkt blieb.

Das Anhydrid kam übrigens nicht als solches in den Handel, sondern wurde in mit gewöhnlicher Schwefelsäure beschickten Vorlagen aufgefangen und als rauchende Schwefelsäure verschickt.

Demgegenüber wurde bei dem steigenden Bedarf der Industrie organischer Farbstoffe an rauchender

Schwefelsäure immermehr der Wunsch laut, sie auf einem billigeren Wege zu erlangen. Ein solcher einfacherer und billigerer Weg schien sich nun in der unmittelbaren Verbindung von schwefliger Säure mit Sauerstoff zu Schwefelsäureanhydrid von selbst darzubieten, zumal, wie bereits bemerkt, bei dieser Vereinigung eine beträchtliche Menge von Wärme frei wird. Es hatte sich ferner gezeigt, daß fein verteiltes Platin in hohem Maße imstande ist, diese Umsetzung durch seine Gegenwart zu beschleunigen, so daß ein über diese Substanz in der Hitze geleitetes Gemenge von schwefliger Säure und Luft sich in ein solches aus Schwefelsäureanhydrid und Stickstoff verwandelte. Jedoch stellte es sich heraus, daß diese Umsetzung in der Praxis nicht so einfach war. Erst in den letzten Jahren gelang es, sie in großem Maßstabe praktisch durchzuführen.

Es ist die Herstellung von Schwefelsäureanhydrid auf dem letzterwähnten Wege als das sogenannte **Kontaktverfahren** zur Herstellung von Schwefelsäure bekannt. Bevor wir näher darauf eingehen, müssen wir deshalb einiges über das Wesen von Kontaktwirkungen im allgemeinen voraufschicken, zumal diese in der chemischen Industrie neuerdings eine immer steigende Beachtung finden.

Unter Kontaktwirkung versteht man die Eigenschaft eines Körpers, scheinbar durch seine bloße Gegenwart gewisse chemische Umsetzungen zu veranlassen oder wenigstens zu beschleunigen, ohne selber sich an diesen zu beteiligen. Es ist also für das Vorhandensein einer Kontaktwirkung die Gegenwart eines dem Anschein nach hierbei unverändert bleibenden Körpers erforderlich. In Wirklichkeit verhält sich die Sache indessen nicht so einfach, und es zeigt

sich, daß Kontaktwirkungen wesentlich in zwei Richtungen stattfinden. Zunächst nämlich handelt es sich um poröse Körper, die im Verhältnis zu ihrer Masse eine äußerst große Oberflächenentwicklung zeigen, und die auf dieser Oberfläche große Mengen von Gasen durch Oberflächenanziehung zu verdichten mögen. Insofern hierbei gleichzeitig verschiedene Arten von Gasen verdichtet werden, so wird eine Wechselwirkung zwischen ihnen erleichtert und durch nahes Aneinanderrücken ihrer einzelnen Teilchen hervorgerufen.

Von wesentlich größerer Wichtigkeit ist jedoch die zweite Art von Kontaktwirkung, dadurch hervorgerufen, daß zwischen dem Kontaktkörper und zwischen den mit ihm in Berührung kommenden Gasen gewisse chemische Wechselwirkungen eintreten, indem z. B. der Kontaktkörper fortwährend abwechselnd Sauerstoff aufnimmt und abgibt, so daß er als Sauerstoffüberträger wirkt. Unter diesen Umständen kommen als Kontaktkörper hauptsächlich solche Stoffe in Betracht, die verschiedene Oxydationsstufen zu bilden und leicht aus einer solchen Stufe in eine andere überzugehen vermögen. Derartige Stoffe sind Eisenoxyde, Chromoxyde, Manganoxyde usw. Es ist nur Bedingung, falls die betreffenden Reaktionen noch als Kontaktwirkungen angesehen werden sollen, daß die einzelnen Zwischenstufen nicht leicht nebeneinander nachgewiesen werden können, sondern das Ganze scheinbar eine stets unverändert bleibende Masse darstellt.

Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, und für das Gelingen der Kontaktwirkung von großem Vorteil, wenn die beiden Arten von Kontaktwirkung, nämlich die Oberflächenanziehung poröser Stoffe und die chemischen Einflüsse leicht ihre Oxydationsstufe verändernden

Stoffe, nebeneinander bestehen. Aus diesem Grunde dürfte sich namentlich auch die starke Kontaktwirkung von fein verteiltem Platin erklären. Dieses wirkt einmal durch seine große Oberfäche im Verhältnis zur Masse, dann aber dadurch, daß es, wie neuere Versuche gelehrt haben, unter geeigneten Bedingungen imstande ist, ein sehr unbeständiges und sich stets wieder reduzierendes Oxydul zu bilden.

Für die Herstellung von Schwefelsäureanhydrid kommen wesentlich zwei Kontaktsubstanzen in Betracht, nämlich erstens fein verteiltes, aus geeigneten Lösungen ausgefälltes und auf Asbestfasern niedergeschlagenes Platin, und in zweiter Linie Eisenoxyd. Letzteres wird in Gestalt von frisch ausgeglühten, trockenen und von gewissen Verunreinigungen, namentlich von Arsenik, durchaus freien Eisenkiesabbränden angewendet. An weiteren Kontaktstoffen sind so ziemlich alle möglichen Verbindungen vorgeschlagen worden, die leicht ihre Oxydationsstufe zu wechseln geeignet sind, ohne daß jedoch bekannt geworden wäre, inwiefern sich die betreffenden Vorschläge in der Praxis bewährt haben.

Betrachten wir nun die Bedingungen genauer, unter denen die Entstehung des Schwefelsäureanhydrids durch Kontaktwirkung möglich ist, so sehen wir, daß es wesentlich auf eine genaue Innehaltung der günstigsten Temperatur ankommt. Eine jede chemische Umsetzung verläuft nämlich nur innerhalb gewisser Temperaturgrenzen. Unterhalb dieser Grenzen tritt die Umsetzung nicht ein, oberhalb ihrer findet ein Wiederzerfall der bereits gebildeten Erzeugnisse statt. Man hatte nun früher zwar richtig erkannt, daß es eine untere Temperaturgrenze für die Bildung von Schwefelsäureanhydrid

aus schwefliger Säure und Sauerstoff gäbe, hatte aber nicht beachtet, daß auch eine obere Grenze vorhanden sei. Man erhitzte demzufolge das umzusetzende Gasgemisch, bis die Reaktion eintrat, setzte diese Erhitzung aber fälschlicherweise auch noch über diesen Punkt hinaus fort. Unter diesen Umständen wirkten die außen zugeführte und die durch die Reaktion selber erzeugte Wärme zusammen, um eine weitere Bildung von Schwefelsäureanhydrid unmöglich zu machen und das bereits in kühleren Teilen des Apparates gebildete Anhydrid wieder zu zerstören. Es blieb erst neueren Versuchen vorbehalten, festzustellen, daß die in Gang befindlichen Umsetzungsapparate nur vor Abkühlung zu schützen, aber nicht weiter zu erwärmen seien. Auch wurde es nötig, einen zu heftigen Verlauf der Reaktion und dadurch eine zu starke Hitzeentwicklung innerhalb des Apparates dadurch zu verhindern, daß man die Kontaktmasse den Apparatenraum nicht ununterbrochen erfüllen ließ, sondern sie auf eine Reihe von übereinander befindlichen Sieben anordnete. Dadurch wurde gleichzeitig erreicht, daß die Masse stets ihre für ihre Wirksamkeit unumgänglich nötige lockere Beschaffenheit behielt und sich nicht mit der Zeit zu einer nur wenig Gas durchlassenden Kruste zusammensetzte.

Weiter stellte sich eine sehr sorgfältige Reinigung der Röstgase als notwendig heraus, da namentlich die Platinkontaktmasse gegen Verunreinigungen äußerst empfindlich ist und insbesondere durch geringe Spuren von Arsen schon nach kurzer Zeit unbrauchbar wird. Diese Reinigung der Gase von Arsen war umso wichtiger, als dies Element in den zur Herstellung der Schwefelsäure dienenden Rohstoffen, namentlich in den Eisenkiesen, fast immer vorhanden ist.

Die Arbeitsweise gestaltet sich nun so, daß die aus den Röstöfen entweichenden Gase mittels eines Dampfstrahlgebläses angesaugt und gut durcheinander gemischt werden. Durch dieses Durcheinanderwirbeln wird zunächst erzielt, daß in den Gasen enthaltener unverbrannter Schwefel, der meist arsenhaltig ist, mit der überschüssigen Luft in Berührung kommt und verbrennt. Es wird ferner das bereits in den Gasen fertig enthaltene Schwefelsäureanhydrid, das bei der Abröstung der Erze immer in geringen Mengen mit entsteht, hierdurch zu Boden geschlagen und in Gestalt von verdünnter Schwefelsäure abgeschieden, so daß auch diese Schwefelsäureanhydriddämpfe nicht mehr als Träger für Arsen dienen können. Ferner wird durch den Wasserdampf auch ein beträchtlicher Teil des Flugstaubes mit aus den Gasen entfernt. Hierauf werden die Gase durch einen Turm geleitet, in dem ihnen starke Schwefelsäure entgegenrieselt, und in dem sie so von dem in ihnen enthaltenen Wasser wieder befreit werden. Hinter diesem Trockenturm folgen dann nötigenfalls noch Filter, um etwa noch in ihnen enthaltene staubförmige Bestandteile vollends aufzufangen und so die Kontaktmasse auch vor Verunreinigungen mechanischer Art gänzlich zu bewahren.

Die Gase treten hierauf in einen Kontaktapparat ein, der derart konstruiert ist, daß sich in ihm mehrere Siebe übereinander befinden, die die Kontaktmasse tragen. Zwischen je zwei Kontaktschichten findet eine erneute Mischung der Gase statt, so daß deren Ausnutzung möglichst vollständig wird. Erforderlichenfalls sind auch mehrere Kontaktapparate hintereinander geschaltet, um die Gase von aller in ihnen enthaltenen schwefligen Säure zu befreien, was nicht nur für die

gute Ausnutzung dieses Stoffes von Wichtigkeit, sondern auch deshalb notwendig ist, weil die schweflige Säure nicht in die freie Luft entweichen darf.

In dem Kontaktapparat wird durch die darin vor sich gehende Umsetzung eine starke Steigerung der Temperatur erzielt, so daß die aus ihm austretenden Anhydriddämpfe recht heiß sind. Sie werden deshalb zweckmäßig in einem nach dem Grundsatz des Gegenstromes arbeitenden Apparate zur Vorwärmung der in den Kontaktraum eintretenden Gase benutzt, so daß eine besondere Heizung nicht nötig ist.

Etwas anders gestaltet sich die Arbeitsweise, wenn mit Kiesabbränden als Kontaktmasse gearbeitet wird. Hierbei werden die Röstöfen mit vorgewärmter und getrockneter Luft betrieben, so daß das Eindringen von Feuchtigkeit in den Apparat von vornherein durchaus ausgeschlossen ist. Die trockenen Röstgase brauchen weder von Arsen, noch von Schwefel oder Schwefelsäureanhydrid befreit zu werden, da diese Bestandteile den als Kontaktmasse dienenden Kiesabbränden nicht schädlich sind. Zugleich wirken die Kiesabbrände auch als Filter, um den größten Teil der in den Gasen befindlichen Verunreinigungen zurückzuhalten. Unter diesen Umständen wären Kiesabbrände als Kontaktmasse dem Platin entschieden vorzuziehen, wenn nicht die mit ihnen zu erzielende Ausbeute hinter derjenigen stark zurückbliebe, die Platinkontaktmasse liefert. Dieses rührt daher, daß beim Platin diejenige Temperatur, bei der es seine größte Wirksamkeit als Kontaktmasse entfaltet, mit derjenigen zusammenfällt, bei der die Bildung des Anhydrids am raschesten vor sich geht. Ein solches Zusammentreffen findet nun aber bei anderen Kontaktmassen, wie insbesondere auch beim Eisenoxyd, nicht statt.

Es ist deshalb notwendig, hinter einen mit Eisenoxydkontaktmasse gefüllten Apparat noch einen solchen hinterzuschalten, der mit Platinkontaktmasse beschickt ist. Zu diesem Zwecke werden die aus dem ersten Kontaktapparat austretenden Gase durch Absorption des Schwefelsäureanhydrids von diesem befreit und dann noch der eben dargelegten Reinigung unterzogen.

Die aus einem der beschriebenen Apparate austretenden Anhydriddämpfe werden nun von Schwefelsäure absorbiert, um so rauchende Schwefelsäure oder gewöhnliche starke Schwefelsäure aus ihnen herzustellen. Will man rauchende Schwefelsäure gewinnen, so läßt man zweckmäßig die Gase von rauchender Schwefelsäure aufnehmen, die etwa 27 % freies Schwefelsäureanhydrid enthält. Da sich durch die Absorption des Anhydrids dieser Gehalt stetig vergrößern würde, so wird durch gleichzeitigen Zufluß von gewöhnlicher Säure dafür gesorgt, daß der Gesamtgehalt der Mischung immer der nämliche bleibt. Ebenso wird gewöhnliche Schwefelsäure auf die Weise gewonnen, daß man das Anhydrid von Säure von etwa 98 % Gehalt an Schwefelsäure absorbieren läßt und durch vorsichtige Beimengnng verdünnterer Säure oder von Wasser diesen Prozentgehalt stetig aufrecht erhält.

Die beiden hier angegebenen Zahlen sind keineswegs willkürlich gewählt, sondern beruhen auf folgenden Tatsachen. Zunächst hat es sich gezeigt, daß rauchende Schwefelsäure von einem Prozentgehalt von 27 % Anhydrid an aufwärts eiserne Gefäße nicht mehr angreift, so daß Säure von dieser Stärke ruhig in eisernen Gefäßen behandelt werden kann. Soll die rauchende Schwefelsäure alsdann weiter verdünnt werden, so muß man sich hierzu anderer, nicht aus Eisen gefertigter Gefäße bedienen.

Was die gewöhnliche Schwefelsäure anbetrifft, so hat es sich hier gezeigt, daß gerade solche von 98 %₀ zur Absorption des Anhydrids geeignet ist, indem Säure von einem stärkeren Gehalt die Anhydriddämpfe als solche durchgehen läßt, während schwächere Schwefelsäure Dämpfe von Schwefelsäurehydrat (H_2SO_4) bildet.

Die Herstellung von Schwefelsäureanhydrid wird bereits an vielen Orten und im größten Maßstabe ausgeführt. Ob sie imstande sein wird, die Herstellung gewöhnlicher Schwefelsäure nach dem Kammerverfahren gänzlich zu verdrängen, ist eine Frage, die sich im gegenwärtigen Zeitpunkt noch kaum beantworten läßt, und die wesentlich nur von den beiderseitigen Betriebskosten abhängt. Jedoch steht so viel fest, daß wohl die Herstellung von konzentrierterer Schwefelsäure künftig nicht mehr durch Eindampfen von Kammersäure, sondern nur noch durch Verdünnen von Anhydrid erfolgen wird.

Industrie der Salzsäure und des Chlors.

Die Herstellung von Sulfat und Salzsäure.

Nachdem nunmehr die Schwefelsäureindustrie als die erste Vorstufe der Leblancsodaindustrie besprochen ist, so folgt als zweite die Umwandlung des Kochsalzes durch die Schwefelsäure in **Sulfat** unter gleichzeitiger Entstehung und sich daran anschließender weiterer Verarbeitung von **Salzsäure.**

Das Steinsalz ist das bekannteste Salz und findet sich in ungeheuren Lagern in den verschiedensten Ländern, insbesondere auch in Deutschland. Seine Ge-

winnung wird im folgenden Bändchen besonders besprochen werden, weshalb wir hier nicht weiter darauf eingehen, sondern es als fertiges Rohmaterial voraussetzen. Die Verarbeitung des Steinsalzes auf Sulfat ist theoretisch wie praktisch sehr einfach. Es wird zu diesem Zwecke in Muffelöfen mit Schwefelsäure erhitzt, so daß Salzsäure entweicht.

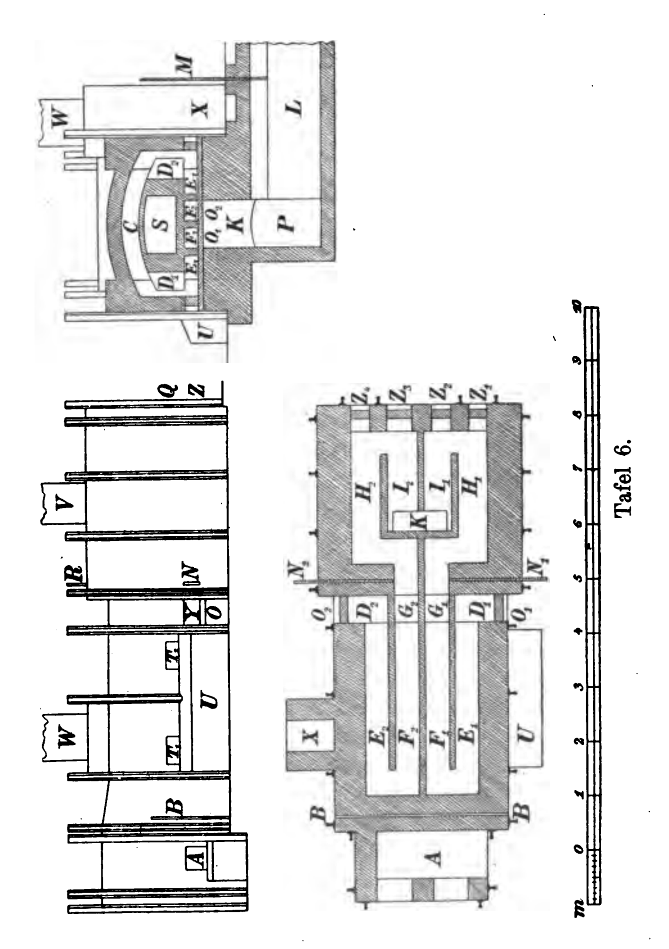
Tafel 6 stellt einen derartigen Sulfatofen dar. Der Ofen besteht aus drei Teilen, der sogenannten Pfanne und der eigentlichen Muffel, sowie der seitlich daran angebauten Feuerung. Die Feuerung A ist von dem eigentlichen Ofenbau durch einen Schlitz B getrennt, so daß beide Teile unabhängig voneinander werden, zugleich aber auch das Ofenmauerwerk vor Überhitzung bewahrt wird. Die Flammen schlagen über die Feuerbrücke weg und verteileu sich in den Kanälen C, durch die die Muffel von obenher erwärmt wird. Sie senken sich alsdann seitlich durch Kanäle D und gehen nun am äußeren unteren Rande der Muffel durch wagerechte Kanäle wieder bis nach B zurück, worauf sie mitten unter der Muffel hinweg durch die Kanäle F und G nach dem äußeren Rande der Pfanne in die Kanäle H gelangen. Schließlich kommen sie bei I mitten unter die Pfanne und fallen alsdann durch K in den Feuerkanal L. Der Schieber M dient zur Regelung des Schornsteinzuges. Dagegen sind die Schieber N dazu bestimmt, bei etwa nötig werdender Reparatur der Pfanne diese von den Feuergasen abzusperren, indem bei geschlossenem Schieber N und geöffnetem Schieber O die Gase unmittelbar durch den Raum P in den Feuerzug gelangen können.

Einen umgekehrten Weg wie die Feuergase macht das in die Öfen eingebrachte Salz. Dieses wird durch

eine inmitten der rechten Stirnwand des Ofens befindliche Öffnung Q in die Pfanne eingeworfen, die auf den H und I trennenden Mauern ruht. Diese Pfanne besteht entweder aus Gußeisen oder aber aus Blei. Handelt es sich um die Herstellung von gewöhnlichem Sulfat, so wählt man ersteres Material, dagegen zur Herstellung von möglichst eisenfreiem Sulfat das letztere. Bei dem Arbeiten mit Bleischalen ist natürlich ganz besondere Aufmerksamkeit erforderlich, damit die Hitze nicht zu sehr steigt und die Pfannen durchschmelzen.

In der Pfanne wird nun schon der größte Teil der Salzsäure aus dem Sulfat ausgetrieben und entweicht durch das auf das Pfannengewölbe aufgesetzte Abzugsrohr V. Die Salzmischung wird, nachdem sie genügend steif geworden ist, dann durch eine Tür in dem Pfanne und Muffel trennenden Mauerwerk in den Muffelraum geschoben, welche Tür durch den Schieber R geöffnet und geschlossen werden kann. Die Muffel S ist seitlich durch die Türen T zugänglich; in ihr findet eine sehr sorgfältige Durcharbeitung des Gemenges statt, um die Salzsäure vollends auszutreiben, die dann durch das Rohr W entweicht. Das fertige Sulfat wird durch die Öffnungen herausgezogen und in den Kasten U oder unmittelbar in an den Ofen herangezogene eiserne Wagen eingefüllt. X ist das Fundament, auf dem das Abzugsrohr für die aus der Muffel entweichenden Gase aufruht; Y sind Löcher, von denen aus die Kanäle D und E zugänglich gemacht werden können, während durch Z eine Reinigung der Kanäle I und H möglich ist.

Statt Kochsalz und Schwefelsäure in den Sulfatöfen zu verarbeiten, kann man auch ein Gemisch von Kochsalz und Bisulfat hier verwenden, oder auch Kochsalz, Bisulfat und Schwefelsäure in geeigneten Verhält-



Tafel 6.

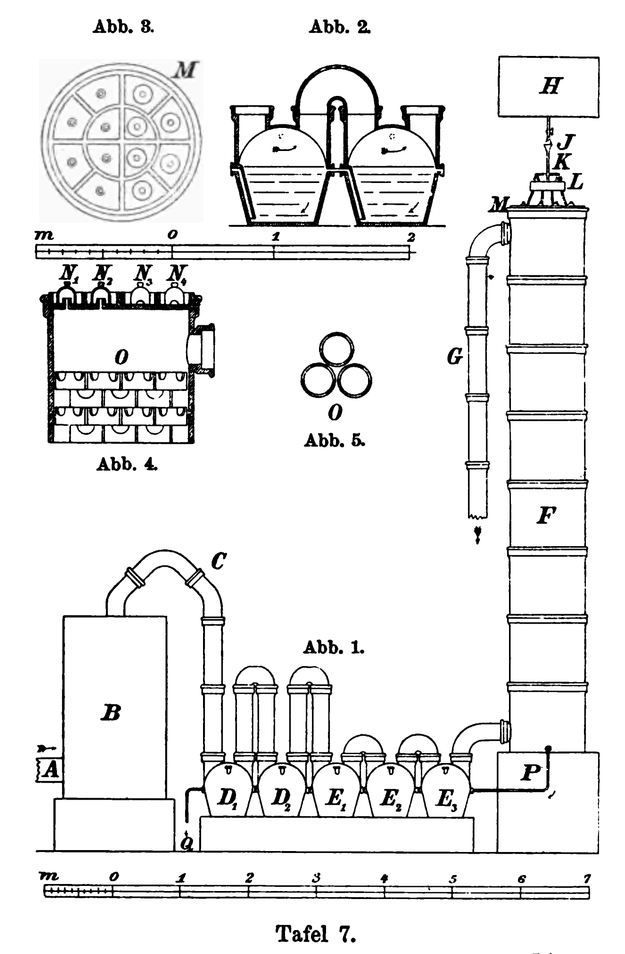
nissen miteinander verarbeiten, so daß die folgenden Gleichungen zugleich stattfinden:

$$2\,NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,HCl$$
$$NaCl + NaHSO_4 = Na_2SO_4 + HCl.$$

Ob und inwieweit man Bisulfat anwendet, richtet sich einmal danach, in welchen Mengen dieser verhältnismäßig billige Rohstoff zur Verfügung steht, andererseits aber auch danach, ob man mehr oder weniger Salzsäure herstellen will, da bei der Anwendung von Bisulfat auf die gleiche Menge Sulfat nur die Hälfte an Salzsäure erzeugt wird. Übrigens wird hier auch vielfach an Stelle von Steinsalz sogenanntes Abfallsalz verwendet, das ist ein ziemlich feuchtes und oft recht unreines Steinsalz, wie es in gewissen Betrieben der chemischen Industrie als Nebenerzeugnis gewonnen wird.

Das aus den Sulfatöfen entweichende Salzsäuregas muß nun zum Zwecke seiner Nutzbarmachung verflüssigt werden, indem man es in Wasser löst. Zu diesem Zwecke befindet sich hinter dem Sulfatofen eine größere Kondensationsanlage, wie eine solche durch Tafel 7 veranschaulicht wird. Bei A tritt die von dem Ofen kommende Salzsäure in einen aus Sandstein gefertigten und durch eine passende Eisenarmatur zusammengehaltenen Kasten B ein, der mit Steinen oder Schüsseln ausgesetzt ist und ganz schwach mit Wasser berieselt wird. Dieser Kasten hat den Zweck, einen Gehalt von Schwefelsäure niederzuschlagen, der sich immer in den Gasen befindet, und der sich als schwerer flüchtiger Bestandteil zunächst zu kondensieren geneigt ist.

Aus diesen Kästen B, Backs genannt, treten dann die Gase durch das Steinzeugrohr C in eine Reihe von


Abb. 3.
Abb. 2.
M
H
J
K
L
m
0
1
2
N1
N2
N3
N4
O
G
O
Abb. 5.
Abb. 4.
F
C
Abb. 1.
B
A
D1
D2
E1
E2
E3
P
Q
m
0
1
2
3
4
5
6
7

Tafel 7.

Töpfen über, in denen ihnen Wasser entgegenfließt. In Abb. 1 sind zwar nur fünf derartige Töpfe gezeichnet, jedoch sind es ihrer in Wirklichkeit mehr, und zwar entfallen auf einen Ofen der in Tafel 6 gezeichneten Größe etwa 100 derartige Steinzeugtöpfe von je etwa 200 l Inhalt. Als Inhalt ist hier der Gesamtinhalt des Topfes angenommen, während der Inhalt an Flüssigkeit geringer ist, auch während des Betriebes stark schwankt. Im allgemeinen sind die zunächst hinter dem Ofen folgenden Töpfe durch hohe, die später folgenden Töpfe durch niedrigere Aufsatzrohre miteinander verbunden.

Abb. 2 auf Tafel 7 zeigt zwei derartige Töpfe im Querschnitt. Es ist daraus der Weg der Gase und der Flüssigkeit ersichtlich. Da Salzsäuregas und Wasser sehr heftig aufeinander einwirken, so ist es zur Asorption der Hauptmenge an Salzsäure nicht nötig, Gas und Wasser in eine innigere Berührung zu bringen, als sie in den Töpfen stattfindet. Haben sich nun aber die Gase ziemlich an Salzsäure erschöpft, so wird es nötig, sie besser mit Wasser zu vermischen, zu welchem Zwecke hinter der Reihe der Töpfe oder, wie sie auch genannt werden, Tourills oder Bombonnes, noch ein oder mehrere Steinzeugtürme F angeschlossen werden, in die die Gase jedesmal unten eintreten und aus denen sie oben austreten. Diese Türme sind mit Koks, mit Siebplatten oder mit Steinzeugschüsseln ausgefüllt, welch letztere Füllung wohl die verbreitetste sein dürfte.

Einzelheiten der Turmkonstruktion und Füllung finden sich in Abb. 3 bis 5 dargestellt. Hierbei ist G der in verschiedene Abteilungen geteilte Turmdeckel, der in jeder Abteilung einen zum Einlauf des Wassers dienenden, dagegen den Austritt von Gas verhindernden Glocken-

verschluß N besitzt. Das Wasser fließt von da aus auf die in Reihen übereinander angeordneten Füllschüsseln O. Diese sind zylindrische Schalen, die an ihrem Rande drei Ausschnitte besitzen. Auf diese Weise bleiben sie immer mit Wasser gefüllt, so daß sich in dem Turm eine große Oberfläche an Flüssigkeit befindet, während immer nur das überschüssig aufgegebene Wasser aus einer Schalenreihe in die nächstfolgende weiter fließt, um schließlich unten den Turm zu verlassen.

Die Speisung des Turmes geschieht von einem darüber befindlichen Behälter H aus. Aus diesem fließt das Wasser in einen Trichter I und wird mittels eines Segnerschen Rades K auf eine Fächerschüssel L verteilt, von wo aus es mittels passend gebogener Bleirohre den einzelnen Teilen des Turmdeckels zufließt. Das aus dem Turm abfließende Wasser wird mittels des Rohres P den Topfreihen zugeleitet und durchfließt diese entgegengesetzt der Richtung der Gase. Aus den letzten Töpfen kann es bei Q abgelassen werden. Dieses Ablassen geschieht jedoch nicht ununterbrochen, sondern nur bei Bedarf, da die Topfreihen die geeignetsten Behälter zur Aufbewahrung von Salzsäurevorräten sind. Im allgemeinen ist diese Säure nämlich schwer aufzubewahren, da Gefäße aus Metall, selbst solche aus Blei, von ihr angegriffen werden. Auch solche aus in Teer gekochtem Sandstein oder aus stark geteertem Holz erweisen sich als auf die Dauer nicht haltbar, so daß Steinzeug schließlich allein zuverlässig bleibt. Es wird zu diesem Zwecke, wie zu vielen anderen Zwecken der chemischen Industrie ein besonders widerstandsfähiges, scharf gebranntes und im Scherben durchaus gesintertes Steinzeug verwendet, das in seinen Eigenschaften dem Porzellan einigermaßen nahe kommt. Es

wird entweder ganz ohne Glasur gelassen, oder nur zur Erzielung einer glatteren Oberfläche mit Salzglasur versehen.

Was aus der Salzsäurekondensation entweicht, soll eigentlich nur noch durch die Öffnungen des Sulfatofens mit angesaugte atmosphärische Luft sein. Dieser sind einesteils immer noch Spuren von Salzsäure, andererseits auch solche von Schwefeisäureanhydrid beigemengt. Die letzteren rühren daher, daß ein geringer Teil der Schwefelsäure in der Ofenmuffel mit verflüchtigt wird. Obschon hiervon das Meiste kondensiert wird, so ist es doch eine auch vorhin schon bei Gelegenheit der Schwefelsäureanhydriddarstellung erwähnte Tatsache, daß Anhydrid vollständig zu kondensieren nicht leicht ist. Da die aus der Kondensation abziehenden Gase kalt sind, so sind sie nicht imstande, den nötigen Zug in dem System aufrecht zu erhalten. Es wird deshalb erforderlich, den letzten Turm nicht unmittelbar ins Freie münden zu lassen, sondern ihn an einen gut ziehenden Kamin anzuschließen.

Kondensationen der eben beschriebenen Art sind namentlich in Deutschland und überhaupt auf dem europäischen Festlande gebräuchlich. In England zieht man es dagegen meistens vor, statt dessen außerordentlich hohe Türme aus Sandsteinplatten aufzubauen und in diesen den Gasen über eine Koksfüllung das nötige Wasser entgegenrieseln zu lassen. Derartige Anlagen erfordern eine weit geringere Grundfläche, sind dagegen wegen ihrer großen Höhe weniger übersichtlich und erfordern namentlich auch einen größeren Druck zum Hochbefördern des auf die Türme auffließenden Wassers.

Eine grundsätzlich abweichende Art und Weise der Herstellung von Salzsäure ist die nach dem sogenannten

Hargreavesverfahren, das theoretisch sehr interessant und einfach ist, sich aber praktisch nur an sehr wenigen Orten hat einbürgern können. Hierbei wird die besondere Herstellung von Schwefelsäure ganz umgangen und aus schwefliger Säure, Wasserdampf und Kochsalz in großen gußeisernen Zylindern unmittelbar Sulfat und Salzsäure dargestellt. Die Umsetzung verläuft nach der Gleichung:

$$SO_2 + H_2O + 2NaCl = Na_2SO_4 + 2HCl.$$

Sie bildet also eine Vereinigung des Herstellungsverfahrens von Schwefelsäure aus dem Anhydrid mit dem Betriebe des Sulfatofens, wobei das in Sulfat übergehende Kochsalz zugleich die Rolle einer Kontaktmasse spielen muß.

Bei der Durchführung des Verfahrens wird das Steinsalz zunächst gemahlen, dann mit Wasser angemacht, zu kleinen Stücken geformt und getrocknet. Hierdurch entstehen poröse Salzstücke, sogenannte Salzkuchen. Zur Erhöhung der Porosität werden diesen auch gelegentlich verbrennliche Stoffe zugesetzt, die in der Hitze des Ofens wegbrennen. Diese sogenannten Salzkuchen werden dann in große gußeiserne und von außen beheizte Behälter eingesetzt. Eine Reihe von solchen Behältern ist miteinander zu einem System oder einer sogenannten Batterie verbunden. Indem in diese nun schweflige Säure aus Schwefelröstöfen und Wasserdampf eingeleitet werden, geht die vorhin angedeutete Umsetzung vor sich. Die Gase aus dem Ofen treten zunächst in einen frisch mit Salz beschickten Zylinder ein und bewirken hierbei die Umsetzung eines großen Teiles des Kochsalzes in Sulfat und Salzsäure. Sie treten dann der Reihe nach in die anderen Zylinder über, so daß sie auf ihrem Lauf mit immer stärker

umgesetztem Salz in Berührung kommen, bis sie schließlich einen fast vollständig fertigen Zylinder durchstreichen. Ist in letzterem die Umsetzung genügend weit vorgeschritten — es wird immer ein kleiner Rest von Kochsalz, wie auch beim gewöhnlichen Sulfatofenbetrieb, darin zurückbleiben —, so wird der letzte Zylinder ausgeschaltet und vom Boden aus oder nach oben zu entleert, während ein unterdessen wieder mit Kochsalz angefüllter Zylinder als erster in die Reihe eintritt. Es findet also auch beim Hargreavesbetrieb ein systematisches Arbeiten nach dem Grundsatze des Gegenstromes statt, nur mit dem Unterschiede gegenüber den bisher geschilderten Vorgängen ähnlicher Art, daß nicht beide aufeinander einwirkenden Teile sich tatsächlich einander entgegenbewegen, sondern daß der feste Teil an seinem Platze verbleibt und nur durch die Umschaltung des Gasstromes eine mittelbare Bewegung den Gasen gegenüber erhält.

Die aus den Hargreavesapparaten austretende Salzsäure wird auf die nämliche Weise verdichtet, wie auch diejenige, die aus den Öfen mit Handbetrieb entweicht. Bei der hohen Hitze, die in dem Umsetzungszylinder herrscht, kann übrigens auch bei diesem Verfahren die Salzsäure selbst bei Gegenwart von Wasser das Eisen der Entwicklungsgefäße nicht angreifen.

Trotz der theoretisch ganz bedeutenden Vereinfachung des Verfahrens der Herstellung von Sulfat nach Hargreaves und trotz der dadurch erzielten Umgehung der ganzen Schwefelsäurefabrikation sind doch andererseits die Nachteile des Verfahrens so groß, daß es sich sehr wenig — in Deutschland nur an zwei Orten — im Betriebe hat einbürgern können. Die Anlage zu seiner Durchführung ist äußerst kostspielig und er-

fordert eine sehr sorgfältige Überwachung, da bei der geringsten Unaufmerksamkeit in der Leitung der Gase und der Regelung der Temperatur die Ausbeute stark beeinträchtigt wird. Namentlich aber läßt sich das Verfahren nur dann gut durchführen, wenn die Anlage so groß ist, daß die zur Erwärmung der Zylinder dienende Feuerung eigentlich nur dazu nötig ist, die Temperatur zu regulieren, während der Apparat im wesentlichen durch die eigene Reaktionswärme arbeitet. Bei kleineren Apparaten ist das Verhältnis der Oberfläche zu Inhalt zu groß und deshalb der Aufwand an Brennmaterial zu bedeutend.

Das nach einem der beschriebenen Verfahren gewonnene Sulfat findet außer zur Herstellung von Leblancsoda namentlich noch in der Glasfabrikation Verwendung, insbesondere für weniger feine Gläser, während für bessere Glassorten ausschließlich Soda als Natronquelle dient. Das Sulfat enthält außer ein wenig unzersetztem Kochsalz etwas Schwefelsäureanhydrid und einen gewissen Gehalt an Silikaten, ferner auch eine geringe Menge Eisenoxydul als oft störende Verunreinigungen. Soll letzteres nach Möglichkeit vermindert werden, so stellt man das Sulfat, wie bemerkt, in bleiernen Pfannen her.

Will man kristallisiertes Sulfat oder eigentliches Glaubersalz aus ihm herstellen, so geschieht dieses durch Auflösen in Wasser und Auskristallisierenlassen unter starker Abkühlung, die am besten auf die Weise bewirkt wird, daß man den Betrieb nur im Winter aufrecht erhält und dann die natürliche Kälte der Luft benutzt. Seitdem man indessen kristallisiertes Glaubersalz als Nebenerzeugnis bei der Staßfurter Kaliindustrie gewinnt (siehe folgendes Bändchen), hat die Verarbeitung

von gewöhnlichem Sulfat auf Kristalle keine Bedeutung mehr.

Was die Salzsäure anbetrifft, so enthält diese an Verunreinigungen in erster Linie Eisenchlorid, das sich durch seine gelbe Farbe bemerkbar macht, sowie ferner Schwefelsäure, und schließlich noch Arsenverbindungen, wenn bei der Sulfatherstellung arsenhaltige Schwefelsäure benutzt worden war.

Um die Salzsäure zu reinigen, bedient man sich im allgemeinen der Destillation, indem man sie aus Retorten abdestilliert und hierbei das zuerst übergehende und das zuletzt zurückbleibende nicht wieder benutzt. Neuerdings führt man diese Destillation in der Weise aus, daß man die Salzsäure in gleichförmigem Strahle in ein mit heißer Schwefelsäure oder Chlormagnesiumlösung gefülltes Gefäß fließen läßt. Bei richtiger Leitung des Prozesses destilliert dann in gleichem Maße reine Salzsäure ab, während die Verunreinigungen der Säure, insbesondere die Schwefelsäure, in dem Destilliergefäße zurückbleiben. Im Falle man Chlormagnesium als Heizflüssigkeit verwendet, geht hierbei außerdem noch folgende Umsetzung vor sich:

$$H_2SO_4 + MgCl_2 = MgSO_4 + 2\,HCl$$

Es wird also zugleich die als Verunreinigung vorhandene Schwefelsäure als Magnesiumsulfat oder Bittersalz gewonnen, und kann nach entsprechender Anreicherung der Flüssigkeit als solches nutzbar gemacht werden.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von reiner Salzsäure ist die sogenannte Vergasung. Hierbei läßt man die Salzsäure unter Rühren und Lufteinblasen in Schwefelsäure einfließen, ohne daß eine Erhitzung statt-

findet. Es destilliert dann nicht wässerige Salzsäure, sondern trockenes Salzsäuregas über, das in einer besonderen Kondensationsanlage wieder mit Wasser verdichtet werden muß. Die zugleich aus der angewendeten starken Schwefelsäure entstehende verdünnte Säure wird durch Eindampfen wieder konzentriert und kehrt in den Kreislauf des Verfahrens zurück.

Handelt es sich nur um die Beseitigung von Schwefelsäure, so kann man diese durch Ausfällen mit Chlorbarium entfernen:

$$H_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 + 2HCl.$$

Die Schwefelsäure setzt sich hierbei in Salzsäure um, die in der Flüssigkeit bleibt, sowie in schwefelsaures Barium, das vollständig unlöslich ist, und von dem die überstehende Säure leicht abgezogen werden kann.

Eine besonders lästige Verunreinigung der Salzsäure für alle Zwecke, wo es sich um ihre Verwendung bei der Herstellung solcher Stoffe handelt, die als Nahrungs- oder Genußmittel dienen sollen, ist das Arsen. Da es ein sehr starkes Gift ist, so sind von ihm auch alle Spuren fern zu halten. Es läßt sich weder durch Destillation noch durch Vergasung aus der Salzsäure herausbringen, da es in Gestalt eines leicht flüchtigen Chlorids in ihr enthalten ist. Es muß deshalb unter Umständen vor der Reinigung durch Destillation oder Vergasung durch Ausfällen mittels Schwefelwasserstoffes entfernt werden:

$$2AsCl_3 + 3H_2S = As_2S_3 + 6HCl.$$

Im übrigen wird man da, wo es sich um die Herstellung reiner Salzsäure handelt, auch von möglichst reinen Rohstoffen ausgehen, namentlich auch arsenfreie

und möglichst eisenfreie Schwefelsäure, sowie Bleipfannen nehmen. Auch pflegt man die Kondensationsanlagen für reinere Salzsäure nicht im Freien, sondern in bedeckten Räumen aufzustellen, um sie namentlich im Sommer vor der Bestrahlung der Sonne zu schützen und somit eine stärkere konzentrierte Säure erhalten zu können. Während die gewöhnliche Salzsäure nur etwa 32 % Chlorwasserstoff enthält und ein spezifisches Gewicht von etwa 1,16 besitzt, so hat die reine Säure etwa 39 % Chlorwasserstoff und ein spezifisches Gewicht von 1,20.

Herstellung von Chlor.

Während man in den ersten Zeiten der Sodafabrikation die Salzsäure nur notgedrungen verdichtete, weil man sie wegen der sonst entstehenden Belästigung der Nachbarschaft nicht in die Luft entweichen lassen durfte und sie durch Abstumpfen mit Kalkstein oder dergleichen unschädlich zu machen suchte, so sah man allmählich ein, daß sie bei richtiger Verarbeitung sehr vieler Anwendungen fähig sei, und daß namentlich das aus ihr hergestellte **Chlor** ein sehr wertvolles Erzeugnis bilde. Es reihten sich demnach an die Sodafabriken nach Leblanc bald auch Anlagen zur Herstellung von Chlor und zu dessen weiterer Verarbeitung auf Chlorkalk an, in welcher Form das Chlor am bequemsten versandfähig ist und ausgedehnte Anwendung findet.

Die einfachste Weise, die Salzsäure auf Chlor zu verarbeiten, wäre die Elektrolyse, wobei sie nach der Gleichung zerfällt:

$$2\,HCl = H_2 + Cl_2 .$$

Jedoch wird die Elektrolyse von Salzsäure praktisch

nicht ausgeführt, da es ein unnötiger Umweg wäre, wollte man Kochsalz erst mittels Schwefelsäure in Salzsäure verwandeln und diese dann elektrolysieren. Das elektrolytisch erzeugte Chlor wird vielmehr unmittelbar aus den betreffenden Chloriden gewonnen:

$$2\,NaCl = 2\,Na + Cl_2.$$

Von den praktisch ausgeführten Chlordarstellungsverfahren ist dasjenige nach **Deacon** das theoretisch einfachste, wenn auch das praktisch am schwierigsten durchzuführende. Es ist ein Kontaktverfahren, beruhend auf der gegenseitigen Einwirkung von Salzsäuregas und Luft bei Gegenwart von Kupferchloriden als Kontaktstoff:

$$4\,HCl + O_2 = 2\,H_2O + 2\,Cl_2.$$

Zur Durchführung dieses Verfahrens wird zunächst die Salzsäure durch Einfließenlassen in konzentrierte Schwefelsäure von 1,7 spezifischem Gewicht unter gleichzeitigem Durchblasen von Luft vergast. Die durchgeblasene Luftmenge wird so geregelt, daß sich ein der vorhin angeführten Gleichung entsprechendes Gemisch von Chlorwasserstoff und Sauerstoff bildet. Dieses wird dann durch einen sogenannten Winderhitzer geleitet, wie sie namentlich im Eisenhüttenwesen im Gebrauch sind. Ein solcher besteht aus einem System von eisernen von außen geheizten Röhren, in denen die Gase mit möglichst großer Oberfläche der Einwirkung des Feuers ausgesetzt sind. Sie treten dann, genügend vorgewärmt, in einen mit porösen Tonkugeln gefüllten, von außen heizbaren gußeisernen Zylinder ein. Diese Tonkugeln sind mit einer Lösung von Kupferasche in Salzsäure getränkt. Indem sich nun unter der Ein-

wirkung von Chlorwasserstoff und Luft die auf den Tonkugeln befindlichen Kupferchloride abwechselnd oxydieren und reduzieren, findet eine Umwandlung des Salzsäuregases in Chlor unter Abspaltung von Wasser statt.

Diese Umwandlung ist jedoch durchaus nicht vollständig, sondern es bleibt ein beträchtlicher Teil der Salzsäure unverändert. Um das Chlor von diesem zu befreien, gelangen sie nunmehr in eine Kondensationsanlage, in der die noch darin enthaltenen Salzsäuregase niedergeschlagen werden, während Chlor nur in ganz geringen Massen zurückgehalten wird. Auch dies Chlor ist nicht verloren, sondern wird bei wiedererfolgender Vergasung der Salzsäure wieder in den Prozeß zurückgeführt. Das feuchte Chlorgas durchstreicht danach einen mit starker Schwefelsäure berieselten Turm, wodurch es von Wasser befreit und demgemäß zu weiterer Verwendung fertig wird. Die hier sowie bei der Salzsäurevergasung entstehende verdünnte Schwefelsäure kehrt nach geschehenem Eindampfen wieder in die Fabrikation zurück.

Wie man sieht, geht diese Fabrikation, abgesehen von der nur teilweise stattfindenden Umsetzung der verwendeten Salzsäure theoretisch vollkommen vor sich, da keine Verluste an Salzsäure stattfinden. Durch die nicht vollständige Umsetzung in dem Apparate nach Deacon werden indessen die zu behandelnden Gasmengen ganz erheblich vergrößert. Auch wird das Verfahren dadurch umständlich, daß die Salzsäure nicht ohne weiteres zu verwenden ist, wie sie aus den Sulfatöfen entweicht, sondern erst vergast werden muß. Dies letztere ist einesteils deswegen nötig, weil die Gasentwickelung in den Sulfatöfen für den Betrieb eines

Apparates nach Deacon selbst dann zu ungleichmäßig ist, wenn man die aus mehreren Öfen sich entwickelten Gase miteinander vereinigt und wenn man die Öfen zur Erzielung einer größeren Gleichmäßigkeit nur abwechselnd beschickt. Namentlich aber können Sulfatöfen wegen des Gehaltes der aus ihnen entweichenden Gase an Schwefelsäure nicht mit einem Apparat nach Deacon in Verbindung gebracht werden, weil es sich gezeigt hat, daß Schwefelsäure die Kontaktwirkung der Apparate sehr rasch aufhebt. Es erfolgt nämlich dadurch eine Verwandlung der als Kontaktmasse dienenden Kupferchloride in Sulfat. Da nun aber das Kupfer der Schwefelsäure gegenüber nur in einer einzigen Oxydationsstufe auftritt, so kann sein Sulfat hier nicht als Kontaktmasse dienen.

Namentlich aber hat sich das Verfahren nach Deacon deshalb kaum einführen können, weil es äußerst schwierig zu handhaben und zu überwachen ist. Es wird unter diesen Umständen in Deutschland nur in zwei Fabriken angewendet, die allerdings sehr gute Ergebnisse damit erzielen.

Während das Verfahren nach Deacon nur dann durchführbar ist, wenn es sich um Anlagen handelt, die im größten Maßstabe arbeiten, so verhält es sich gerade umgekehrt mit der Darstellungsweise des Chlors aus Braunstein und Salzsäure, oder aus Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure:

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$$

$$MnO_2 + 2NaCl + 2H_2SO_4 = MnSO_4 + Na_2SO_4 + 2H_2O + Cl_2.$$

Besonders die zweite dieser beiden Reaktionen pflegt nur im allerkleinsten Maßstabe ausgeführt zu werden,

wobei man die entstandene Lauge von Mangansulfat und Natriumsulfat einfach fortlaufen läßt. Nach dem ersteren Verfahren, das sich in der Industrie bei geringerem Bedarf noch öfter in Anwendung findet, erhält man als Nebenerzeugnis eine Lauge von Manganchlorür, die man durch Reinigen und Auskristallisieren noch auf kristallisiertes Manganchlorür aufarbeiten kann. Jedoch zieht man es wohl auch gelegentlich vor, bei der geringen Nachfrage nach diesem Salze die Lauge nicht zu verwerten.

Zur Ausführung des Verfahrens verwendet man Gefäße aus säurefestem Steinzeug mit einem eingesetzten Siebboden. In diese leitet man gleichzeitig Dampf und Salzsäure ein, so daß sich unter dem Siebboden eine verdünnte Lösung von Manganchlorür ansammelt, während durch einen dritten Stutzen des im übrigen verschlossenen Gefäßes ein Strom von Chlorgas entweicht. Ist ein Gefäß erschöpft, so wird der Deckel abgenommen und der noch auf dem Sieb befindliche Braunsteinrückstand ausgeleert, während die Lauge abgelassen wird. Um einen einigermaßen gleichmäßigen Chlorstrom zu erhalten, muß natürlich eine Reihe solcher Gefäße miteinander verbunden sein.

Die Ausbeute des Verfahrens ist entsprechend der angeführten Gleichung nur die Hälfte der theoretisch möglichen, da die eine Hälfte des Chlors in das wenig wertvolle Manganchlorür übergeht. Indessen hat das beschriebene Verfahren den Vorteil, daß es sich in der Menge des jeweils herzustellenden Chlors allen Anforderungen der Fabrikation sehr leicht anschmiegt und gerade auch im kleinen Maßstabe sehr bequem auszuführen ist. Ferner ist das erhaltene Chlor, abgesehen von den beigemengten Dämpfen, rein und konzentriert und des-

halb auch namentlich für Chlorierungen oder dergleichen mit Vorteil zu verwenden.

In größeren Betrieben ist am meisten das Verfahren von **Weldon** zur Herstellung von Chlor verbreitet, das ebenfalls auf der Verwendung von Braunstein beruht, aber diesen immer wieder benutzt, so daß der Verbrauch an diesem Mineral auf den Betrag der unvermeidlichen Betriebsverluste beschränkt ist. Das Verfahren zeichnet sich gegenüber demjenigen von Deacon wie auch gegenüber dem eben beschriebenen durch die Aneinanderreihung einer Anzahl von theoretisch nicht ganz einfachen und praktisch anscheinend ziemlich umständlichen Vorgängen aus; jedoch ist trotzdem seine Handhabung in der Tat bedeutend sicherer als diejenige des Deaconschen Verfahrens.

Es beruht darauf, daß in einer Chlorkalziumlösung aufgeschwemmtes Manganoxydul bei Gegenwart eines Überschusses von Kalk durch einen durch die Flüssigkeit getriebenen Luftstrom zu Superoxyd oxydiert wird. Es ist wohl zu beachten, daß diese Umsetzung nur bei tatsächlichem Vorhandensein eines Kalküberschusses vor sich geht, obschon dieser Überschuß sich anscheinend an der Reaktion selber nicht beteiligt.

Zur Einleitung des Verfahrens wird Braunstein mit Salzsäure zersetzt, so daß eine saure Lösung von Manganchlorür entsteht. Diese wird alsdann unter Umrühren mit Kalkstein behandelt, wodurch einerseits die darin vorhandenen Anteile an freier Säure abgestumpft, andererseits die in Lösung befindlichen Verunreinigungen ausgefällt werden.

$$MnO_2 + 4\,HCl = MnCl_2 + 2\,H_2O + 2\,Cl_2$$

$$2\,FeCl_3 + 3\,CaCO_3 = Fe_2O_3 + 3\,CaCl_2 + 3\,CO_2$$

$$2\,AlCl_3 + 3\,CaCO_3 = Al_2O_3 + 3\,CaCl_2 + 3\,CO_2$$

$$H_2SO_4 + CaCO_3 = CaSO_4 + CaCl_2 + CO_2.$$

Nachdem auf diese Weise die Lauge neutralisiert und von fremden Beimengungen befreit ist, wird sie in ein hochgelegenes Gefäß gepumpt, wo sie einige Zeit stehen bleibt, und wo sich der Niederschlag absetzen kann. Der nach obigen Gleichungen wesentlich aus Eisenoxyd, Tonerde und Gips bestehende Schlamm wird ausgewaschen und nachher als wertlos entfernt. Die von ihm abgezogene Flüssigkeit gelangt alsdann in den sogenannten Fällbottich, wo Ätzkalk im Überschuß zugesetzt und Luft eingeblasen wird. Hierbei wird das Manganoxydul zunächst in Hydroxyd verwandelt, das dann durch Einwirkung von mehr Kalk und Luft in Manganit übergeführt wird. Es entsteht hierbei entweder einfaches Kalziummanganit, $MnCaO_3$, oder Kalziumdimanganit, Mn_2CaO_5. Folgende Gleichungen veranschaulichen die im Fällbottich vor sich gehenden Umsetzungen:

$$MnCl_2 + Ca(OH)_2 = Mn(OH)_2 + CaCl_2$$

$$2\,Mn(OH)_2 + 2\,Ca(OH)_2 + O_2 = 2\,MnCaO_3 + 4\,H_2O$$

$$2\,Mn(OH)_2 + Ca(OH)_2 + O_2 = Mn_2CaO_5 + 3\,H_2O.$$

Diese beiden letzteren Reaktionen gehen stets nebeneinander vor sich. Die Leitung des Ausfällens ist der schwierigste Teil der Chlordarstellung nach Weldon und muß mit besonderer Aufmerksamkeit geschehen, um nicht Niederschläge von unerwünschten Eigenschaften zu bekommen.

Der so erhaltene in Wasser aufgerührte Schlamm führt den Namen Weldonschlamm. Er wird absitzen gelassen, worauf man die darüberstehende Lauge, wesent-

lich aus **Chlorkalzium** bestehend, durch Eindampfen in Flammöfen auf dieses verarbeiten kann. Jedoch findet dies nur in beschränktem Umfange statt, da man für so große Mengen von Chlorkalzium keine Verwendung hat und somit die Lauge zum großen Teile fortlaufen lassen muß. Da sie weiter keine schädlichen Eigenschaften besitzt, so kann dies um so mehr geschehen, als unter diesen Umständen auch nicht Beschwerden der Nachbarschaft dazu nötigen, zu einer anderweitigen Verwendung für sie zu suchen. Findet ein Eindampfen der Laugen statt, so geschieht dies in Öfen, deren Herd aus einem Schamottemauerwerk besteht, das sich in einer eisernen Schale befindet. Diese letztere hat den Zweck, bei etwaigen Undichtigkeiten des Mauerwerks ein Verschwinden der Lauge durch dieses hindurch zu verhüten. Die Flamme wird von dem Gewölbe des Ofens zusammengehalten und verdampft das in der Lauge befindliche Wasser, während sich Chlorkalzium ausscheidet. Stellt man Chlorkalzium von geringerer Stärke, also noch mit einem größeren Wassergehalt dar, so treibt man das Eindampfen nur soweit, daß man eine dicke Flüssigkeit erhält. Diese wird dann abgezogen und in eiserne Trommeln gefüllt, wo sie erstarrt. Dampft man weiter ein, so erhält man vollkommen wasserfreies Chlorkalzium, das durch fortwährendes Umrühren in eine körnig-krümlige Masse verwandelt wird. Auch dieses wird behufs Abschluß von Luft in eiserne Trommeln gefüllt, die vor dem Versand zugelötet werden.

Das Chlorkalzium findet Verwendung als wasserentziehendes Mittel. In dieser Hinsicht ist es namentlich oft deshalb von Wert, weil es nicht, wie andere wasseranziehende Mittel, sonstige unerwünschte chemische Nebenwirkungen hervorruft. So dient es na-

mentlich zur Herstellung von Flüssigkeiten, die einen höheren Siedepunkt besitzen sollen als reines Wasser, was namentlich oft nötig wird, wenn es sich um die Erhitzung von irgendwelchen Stoffen in Flüssigkeitsbädern handelt, ohne daß man etwa zu den recht feuergefährlichen Ölbädern greifen möchte.

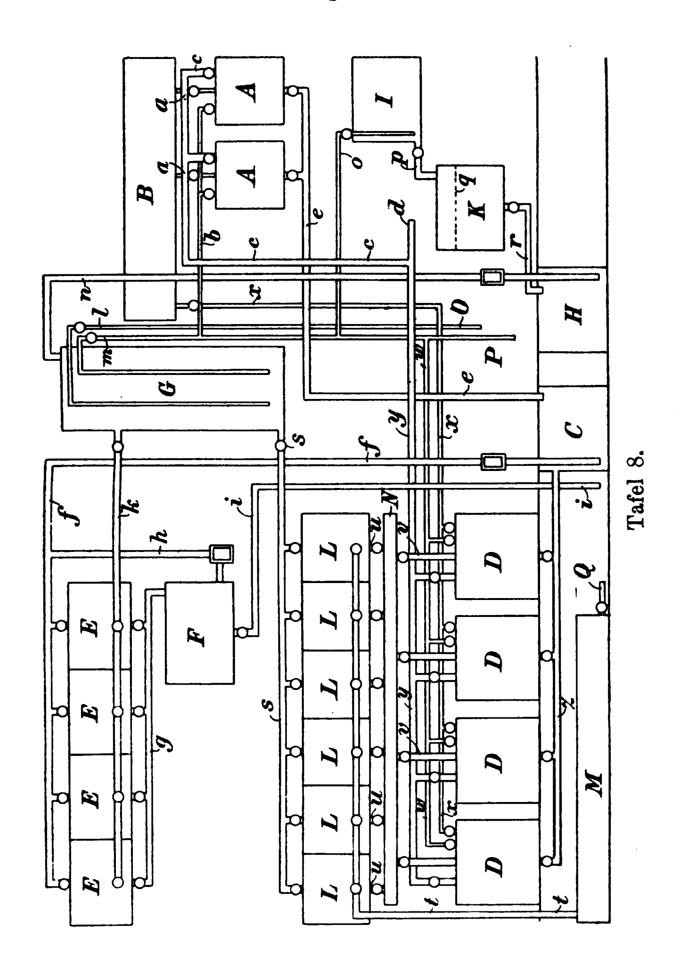
Kehren wir nunmehr zu dem Weldonschlamm selber zurück, so wird dieser nach dem Abziehen der darüber stehenden Lauge in Sandsteingefäße abgelassen. Hier wird er unter Dampfeinblasen mit Salzsäure behandelt, indem sich Chlor entwickelt:

$$MnCaO_3 + 6HCl = MnCl_2 + CaCl_2 + 3H_2O + Cl_2$$
$$Mn_2CaO_5 + 10HCl = 2MnCl_2 + CaCl_2 + 5H_2O + 2Cl_2.$$

Das aus den Chlorentwickelungsgefäßen entweichende Chlor wird alsdann seiner Verwendung zugeführt, während die Lauge abgezogen und zur Ausfällung der hauptsächlich durch den Kalk, wie auch zum Teil durch die Salzsäure in sie hineingebrachten Verunreinigungen und zur Abstumpfung der überschüssigen Säure mit Kalkstein behandelt wird. Sie geht darauf wieder in den Betrieb zurück, um dessen Kreislauf von neuem durchzumachen.

Auf Tafel 8 ist der Gang des Chlordarstellungsverfahrens nach Weldon schematisch im Aufrisse dargestellt. Hier ist um so eher eine bloß schematische Zeichnung am Platze, als das verwirrende Über- und Nebeneinander von Gefäßen, Rohrleitungen, Pumpen, Ventilen usw. eine genauere Darstellung so unübersichtlich machen oder in dieser eine solche Menge an Zeichnungen beanspruchen würde, daß sie ihren Zweck nicht erfüllen könnte.

Beginnen wir bei der Erklärung des Bildes mit denjenigen Apparaten, worin frischer Braunstein ver-



Tafel 8.

arbeitet wird, um die im Betriebe entstehenden Verluste an Manganschlamm zu decken, so sind A die hierzu dienenden, gewöhnlich aus Sandstein, mitunter auch aus säurefestem Steinzeug hergestellten Gefäße. In diesen wird der Braunstein auf einen Siebboden eingebracht, wonach man durch die Leitung a aus dem Gefäße B Salzsäure einfließen läßt. Es wird dann durch Einleiten von Dampf aus der Leitung b die nötige Reaktionswärme erzeugt. Das sich nun entwickelnde Chlor entweicht durch c in die Hauptchlorleitung d. Nach beendigter Abtreibung des Chlors wird der in dem Gefäße befindliche Rückstand an Schlamm und Manganchlorürlauge durch die Leitung e in den Fällbottich C eingelassen, wo er sich mit den anderen wieder zu reinigenden und zu oxydierenden Manganlaugen vereinigt.

In diesen letzteren gelangen ferner auch die manganhaltigen Laugen, die aus den Chlorentwicklern D abgelassen worden sind. Sie werden in C mit Kalkstein versetzt, wodurch die Verunreinigungen aus ihnen ausfallen. Um den Kalkstein und die Laugen ordentlich zu durchmischen, befindet sich in C ein durch Dampf angetriebenes Rührwerk. Lauge und Niederschlag werden dann zusammen durch die Leitung f in die Absitzkästen E gepumpt, wo sich der Schlamm zu Boden setzt, während die Laugen klar abgezogen werden können. Der Schlamm gelangt dann durch die Leitung g in einen Auswaschkasten F, in dem er mit Wasser gewaschen werden kann. Die Waschwässer hiervon werden durch die Leitung h wieder in die Gefäße E befördert, während der Schlamm durch die Leitung i aus dem Betriebe entfernt wird.

Die aus E abgezogene Lauge fließt nun durch die Leitung k nach dem Fällbottich oder Fällturm G, in

den ferner mittels der Leitung l Preßluft zum Rühren und mittels der Leitung m Dampf zum Heizen und Rühren eingeleitet werden kann. Außerdem mündet in ihn die Leitung n, die aus dem Bottich H kommt, und mittels deren der nötige Kalkschlamm zugeführt wird, um die manganhaltigen Laugen in Manganit zu verwandeln.

Zur Bereitung dieses Kalkschlammes dient zunächst der Kessel I, in dem mittels der Dampfleitung o Wasser vorgewärmt wird. Dies gelangt dann durch die Leitung p in den Kalklöschapparat K, der in seinem oberen Teile ein Sieb q trägt. Auf dieses Sieb wird der gebrannte Kalk geworfen, der sich dann in dem Wasser löscht, während die Steine auf ihm zurückbleiben. Auch hier wird durch Anwendung eines Rührwerkes eine gleichmäßige Vermischung von Kalk und Wasser erzielt. Aus K fließt dann die so bereitete Kalkmilch durch die Leitung r in das gleichfalls mit einem Rührwerk versehene Gefäß H.

Die in dem Fällturm entstandenen Kalziummanganite werden nun mit der Flüssigkeit, in der sie aufgeschwemmt sind, durch das Rohr s in die Absitzkästen L abgelassen. Nachdem sich hier der Schlamm zu Boden gesetzt hat, wird die über ihm stehende Chlorkalziumlauge abgezogen und durch die Leitung t in den Vorratsbehälter M gelassen, von wo sie entweder in den Chlorkalziumofen zum Eindampfen gelangt, oder beim Mangel an Bedarf fortgelassen wird.

Der von der Lauge befreite Weldonschlamm gelangt dagegen durch die Rohre u in das Sammelgefäß N und von hier aus durch die Rohre v in die Hauptchlorentwickler D, in die ferner durch die Leitung w Dampf und durch die Leitung x Salzsäure eingelassen wird.

Diese Chlorentwickler sind große Gefäße, die aus Sandsteinplatten bestehen und durch eine schwere eiserne Armierung zusammengehalten werden. Wichtig ist es, die Fugen zwischen den einzelnen Platten sorgfältig zu dichten, damit die Gefäße bei der starken Inanspruchnahme durch Säure, Chlor, Wasser und Dampf nichts durchdringen lassen. Als Dichtungsmittel dient am besten ein Kitt aus einer Mischung von Teer und Ton. Auch ist es gut, die zu diesen Gefäßen verwendeten Sandsteine vorher in Teer zu kochen, damit sie möglichst wenig angreifbar werden. Dieses Kochen in Teer ist übrigens eine recht feuergefährliche Arbeit und darf nur an besonderen Stellen der Fabriken vorgenommen werden, die von brennbaren Gebäuden oder Gegenständen recht weit entfernt sind.

Durch y entweicht das sich entwickelnde Chlor und geht dann in die Hauptchlorleitung d. Der aus G abgelassene Schlamm gelangt dann vermittels der Leitung z in das Ausfällgefäß C und hat damit den Kreislauf des Verfahrens beendet.

Im übrigen sei zu Tafel 8 noch bemerkt, daß die Leitungen für Dampf, Luft und Salzsäure durch zwei nahe aneinanderliegende Linien gekennzeichnet sind, während diejenigen für Laugen und Schlamm hier einen größeren Durchmesser aufweisen. Ventile, Hähne, Zapfen oder sonstige Vorrichtungen der Art sind durch kleine Kreise dargestellt. Pumpen sind durch einen doppelten viereckigen Rahmen angedeutet. Mit O ist ferner die Hauptluftleitung, mit P die Hauptdampfleitung bezeichnet, während Q die Leitung zum Abführen der Chlorkalziumlaugen bedeutet.

Während der Verbrauch an Braunstein bei dem Verfahren nach Weldon nur sehr gering ist, und das Man-

gan hier eigentlich nur als Sauerstoffüberträger wirkt, so ist die Ausnutzung der Salzsäure außerordentlich schlecht. Selbst wenn wir von denjenigen Mengen an Säure absehen, die überschüssig im Chlorentwicklungsgefäß zugegeben werden muß, und die danach mit Kalk abgestumpft wird, so werden nach den zuletzt angeführten Gleichungen bei der Zersetzung von Kalziummanganit nur $^1/_3$ und bei derjenigen von Kalziumdimanganit nur $^2/_5$ der Salzsäure tatsächlich in Chlor verwandelt, während der Rest in das fast wertlose Chlorkalzium übergeht. Demgegenüber steht sogar das einfache Braunsteinverfahren mit der Ausnutzung der Salzsäure nur zur Hälfte noch vorteilhaft da, ganz zu schweigen von dem sie vollständig verwertenden Verfahren nach Weldon. Indessen sind anderseits die sonstigen Vorzüge des Weldonschen Verfahrens so groß, daß sich dieses trotz dieser Verschwendung an Salzsäure bis jetzt in der Industrie behauptet hat. Im Anfang seiner Einführung wurde der damit verbundene große Salzsäureverbrauch im Gegenteil sogar noch als ein Vorzug des Verfahrens angesehen, da man jedes Mittel willkommen hieß, diese Säure irgendwie los zu werden. Dieser Grund trifft nun freilich heute nicht mehr zu, seitdem die Salzsäure nicht mehr ein bloßes Nebenerzeugnis der Leblancsodaindustrie ist, sondern seitdem man vielmehr die Leblancsodaindustrie nur noch aus dem Grunde mit Vorteil betreiben kann, weil sie außer Soda auch Salzsäure liefert, und weil nach diesem Erzeugnis bei dem in den letzten Jahren gesteigerten Bedarf eine um so größere Nachfrage ist, als weder die Ammoniaksodafabriken, noch die elektrochemische Sodaindustrie Salzsäure liefern.

Aus diesem Grunde wird voraussichtlich auch das

Weldonchlorverfahren bald nur noch geschichtliches Interesse beanspruchen, zumal es sehr wahrscheinlich ist, daß die bei der Ausbildung des Kontaktverfahrens für Schwefelsäureanhydrid gemachten großen Fortschritte auch zu einem erneuerten Studium und einer sorgfältigeren Durchbildung des Deaconschen Verfahrens auffordern und in dieser Hinsicht als Vorbild dienen werden.

Herstellung von Chlorkalk, Bleichflüssigkeit und chlorsauren Salzen.

Das **Chlor** ist als solches nur schlecht versandfähig, da es bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig ist. Immerhin wird ein Teil davon durch Kompressionspumpen verdichtet und in eiserne Transportzylinder eingefüllt, um da Anwendung finden zu können, wo man Chlor als solches gebraucht, ohne daß man es sich selber herstellen möchte. Die zu dieser Verdichtung dienenden Druckpumpen sind aus säurefesten Metalllegierungen hergestellt. Mit diesem Namen werden gewisse Arten von Bronze bezeichnet, die gegen den Angriff von Säuren eine verhältnismäßig große Widerstandsfähigkeit besitzen. Die Schmierung der Maschine erfolgt nicht mit gewöhnlichem Öl, sondern mit konzentrierter Schwefelsäure, da das Chlor auf das Schmieröl unter Bildung von Chlorverbindungen einwirken würde. Das verflüssigte Chlor übt bei 15° C einen Druck von 5,8 Atmosphären aus, einen Druck, der also doppelt so groß ist, als derjenige der schwefligen Säure, während er nur ungefähr den zehnten Teil desjenigen der Kohlensäure beträgt.

Indessen wird der größte Teil des erzeugten Chlors nicht als solches, sondern in Form von **Chlorkalk** ver-

sandt, der eine Verbindung von Kalkhydrat und Chlor von noch nicht ganz aufgeklärter Konstitution ist, dem indessen im allgemeinen die Formel $CaOCl_2$ zugeschrieben wird. Die Vereinigung von Chlor und Kalk erfolgt durch einfaches Überleiten von Chlorgas über trocken gelöschten, d. h. nur einen ganz geringen Überschuß von Wasser enthaltenden pulverförmigen Kalk,

$$Ca(OH)_2 + Cl_2 = CaOCl_2 + H_2O.$$

Dieses Darüberleiten geschieht nach zwei verschiedenen Verfahren, nämlich nach dem sogenannten Kammerverfahren für die Verwertung konzentrierterer Chlorgase und nach dem sogenannten mechanischen Verfahren für die Verwertung verdünnterer Gase. Nach dem Kammerverfahren leitet man das Chlor in viereckige, an den Wänden und an der Decke mit Blei ausgekleidete, unten mit einem Steinfußboden versehene Kammern ein, auf deren Boden der Kalk ausgebreitet ist, der es dann absorbiert. Ist die Reaktion beendet, so saugt man den noch über dem Kalk stehenden Gasrest ab, der noch eine gewisse Menge Chlor enthält und zweckmäßig auf Chlorat weiter verarbeitet werden kann. Namentlich aber ist dies Absaugen deshalb notwendig, weil sonst die mit dem Ausräumen der Kammern beschäftigten Arbeiter durch das Einatmen des Chlorgases an ihrer Gesundheit zu starken Schaden erleiden würden. Immerhin ist aber auch so bei dem Ausräumen der Kammern Vorsicht geboten und eine Anwendung von Respiratoren erforderlich. Es sei übrigens bemerkt, daß der aus dem Chlorkalk sich entwickelnde Geruch keineswegs genau gleich demjenigen des Chlors ist, sondern sich davon wohl unterscheidet; es ist anzunehmen, daß sich bei der diesen Geruch ver-

ursachenden langsamen Selbstzersetzung des Chlorkalkes verschiedene Chlorverbindungen bilden.

Ist die Herstellung des Chlorkalkes nach dem Kammerverfahren namentlich in Verbindung mit Chloranlagen nach Weldon üblich, so wird das nach Deacon erzeugte Chlorgas besser in mechanischen Apparaten verarbeitet. Diese bestehen aus einer Reihe übereinander liegender gußeiserner Zylinder mit darin befindlichen mit Schaufeln besetzten Achsen. Diese Schaufeln sind in Schraubenform angeordnet, so daß sich bei ihrer Drehung der Kalk durch das Rohr hindurch bewegt. An dem einen Ende des obersten Rohres wird nun der Kalk eingefüllt, geht dann durch das Rohr hindurch nach dessen anderem Ende und fällt von da aus ins nächste Rohr, geht dann wieder zurück und durchläuft so im Zickzackweg sämtliche Rohre, bis er zuletzt in einen verschließbaren Vorratskasten gelangt, von dem aus er unmittelbar in darunter stehende Fässer gefüllt werden kann. Das Chlor tritt nicht im untersten Rohr, sondern im zweiten Rohr ein, um nicht Gefahr zu laufen, dem Zuge des Kalkes folgend, bei dessen Entleerung mit auszutreten, und um auch einer gründlichen Durcharbeitung des erzeugten Chlorkalkes Raum zu lassen. Es verfolgt dann, entgegengesetzt dem Kalk, seinen Weg bis in das oberste Rohr, wo es ebenfalls wieder nicht an der Eintrittsstelle des Kalkes, sondern etwas früher den Apparat verläßt. Der Apparat arbeitet außerordentlich einfach und verhindert fast vollständig ein Entweichen von Chlor in die Luft und eine Belästigung der mit seiner Bedienung betrauten Leute. Wesentlich ist auch, daß die Innenfläche des Apparates mit einer haltbaren Farbe angestrichen ist, die ein Anfressen des Eisens durch den Chlorkalk verhindert.

Will man mit dem beschriebenen Apparat Weldonchlor verarbeiten, so wird es nötig, dieses zuvor zu verdünnen, da bei der hierbei eintretenden gründlichen Wechselwirkung zwischen Chlor und Kalk sonst ein zu rascher Verlauf der Reaktion und eine zu hohe Steigerung der sich entwickelnden Wärme auftritt, wodurch dann Nebenerscheinungen unter teilweiser Zersetzung des gebildeten Chlorkalkes hervorgerufen werden.

Der Chlorkalk findet in der Bleicherei, in der Papierfabrikation, zu Desinfektionszwecken und als Oxydationsmittel ausgedehnte Verwendung. Seine Zersetzung mit Säuren erfolgt in der Art, daß das in ihm enthaltene Chlor wieder frei wird, und wird gemäß der vorhin gegebenen Konstitutionsformel gewöhnlich durch folgende Gleichung dargestellt:

$$CaOCl_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2O + Cl_2.$$

Jedoch gibt, wie bereits angedeutet, diese Gleichung die hier stattfindenden Vorgänge nur in sehr grober Annäherung wieder, während in Wirklichkeit eine Anzahl verschiedener sehr schlecht voneinander zu trennender Vorgänge nebeneinander verläuft.

Mit der Darstellung von Chlorkalk nach einem der beschriebenen Verfahren pflegt gewöhnlich diejenige von chlorsauren Salzen, insbesondere von **chlorsaurem Kali,** verbunden zu sein. Da es nicht nur beim Kammerverfahren, sondern auch beim mechanischen schwierig ist, das Chlor aus den verwendeten Gasen vollständig zu absorbieren, und da es aus Gründen der Wirtschaftlichkeit empfehlenswert, aus gesundheitlichen Rücksichten aber durchaus nötig ist, jedes Entweichen von Chlor in die Atmosphäre zu vermeiden, so wurde die Herstellung von chlorsaurem Kali ein notwendiger Nebenbetrieb der

Chlorkalkdarstellung. Diese Fabrikation wird in der Weise ausgeführt, daß die aus den Kammern ausgesaugten oder aus den mechanischen Apparaten entweichenden und mit Hilfe eines Ventilators in Bewegung gehaltenen Gase in warme Kalkmilch eingeleitet werden, indem man durch geeignete Vorrichtungen nach Möglichkeit die aufeinander wirkende Oberfläche von Flüssigkeiten und Gas vergrößert.

Letzteres geschieht in der Art, daß man die Flüssigkeit in geschlossene Gefäße einfüllt, in denen sich ein um eine wagerechte Achse sich drehendes Rührwerk befindet, das die Kalkmilch immer von neuem durch den Gasraum hindurch zerstäubt. Ist die Absorption genügend weit fortgeschritten, so zeigt sich dies durch eine nunmehr auftretende Rosafärbung der Flüssigkeit an. Diese Färbung rührt von Manganverbindungen her, die in dem gewöhnlichen Kalkstein niemals fehlen, und die unter der Einwirkung des Chlors zu übermangansauren Salzen oxydiert werden.

Die entstandene Lösung von chlorsaurem Kalk wird nunmehr mit Chlorkalium versetzt, so daß sich der chlorsaure Kalk in chlorsaures Kali verwandelt. Indessen wird auf diese Weise nur $^1/_6$ des in die Kalkmilch eingeleiteten Chlors in chlorsaures Kali übergeführt, während die fünffache Menge an Chlor zur Oxydation des ersten Sechstels von Chlor aus dem einwertigen in den fünfwertigen Zustand verbraucht wird. Dies Verhältnis wird durch die beiden folgenden Gleichungen veranschaulicht:

$$6\,Ca(OH)_2 + 6\,Cl_2 = Ca(ClO_3)_2 + 6\,H_2O + 5\,CaCl_2$$
$$Ca(ClO_3)_2 + 2\,KCl = 2\,KClO_3 + CaCl_2.$$

Die hierbei entstehende große Menge von 6 Molekülen Chlorkalzium auf 1 Molekül chlorsauren Kalis ist so

gut wie wertlos. Sie kann zwar nach dem durch Eindampfen und Abkühlenlassen erfolgten Auskristallisieren des chlorsauren Kalis durch weiteres Eindampfen gewonnen werden; jedoch abgesehen davon, daß, wie schon bei Gelegenheit des Weldonschen Verfahrens bemerkt, so große Mengen an Chlorkalzium gar nicht verbraucht werden können, haftet gerade diesem Chlorkalzium noch der Fehler an, daß es noch Spuren von chlorsaurem Kali enthalten und deshalb unter Umständen unerwünschte Nebenwirkungen ausüben kann.

Andere chlorsaure Salze als das Kalisalz werden auf dem beschriebenen Wege nicht dargestellt, sondern nur auf elektrolytischem Wege, auf dem es möglich ist, auch leichter lösliche Chlorate noch vorteilhaft zu gewinnen, während bei dem beschriebenen Verfahren die Verluste durch unvollständiges Auskristallisieren zu groß werden würden.

Von geringerer Bedeutung als die Herstellung des Chlorkalkes und der Chlorate ist diejenige der **Bleichflüssigkeiten,** die durch Einleiten von Chlor in geeignete Lösungen geschieht. Durch Einleiten in Lösungen von kohlensaurem Kali (Pottasche) erhält man eine Kalibleichflüssigkeit, genannt Eau de Javelle, während man bei Verwendung von Sodalösung eine Natronbleichflüssigkeit, Eau de Labarraque erhält. Eine Tonerdebleichflüssigkeit wird durch Einleiten in eine Lösung von Natriumaluminat oder durch Umsetzen einer Chlorkalklösung mit schwefelsaurer Tonerde und Abfiltrieren des hierbei ausfallenden schwefelsauren Kalkes gewonnen. Letztere Flüssigkeit heißt auch Wilsons Bleichflüssigkeit. Ähnlich gibt es dann auch noch eine Magnesiableichflüssigkeit. Jedoch sind alle diese Bleichflüssigkeiten neuerdings durch die elektrolytisch erzeugten

Lösungen zum gleichen Zweck immer mehr verdrängt worden, da bei diesen eine vorhergehende besondere Herstellung von Chlor nicht erst erforderlich ist.

In den Bleichflüssigkeiten befinden sich ebenso wie in Chlorkalk verschiedene Chlorverbindungen nebeneinander; der wirksame Teil sind hier die darin enthaltenen unterchlorigsauren Salze.

Die eigentliche Leblancsodaindustrie.

Herstellung der Rohsoda.

Wir kommen nunmehr zu dem Hauptteil der Leblancsodaindustrie, nämlich zur Herstellung der Soda selber. Diese zerfällt wesentlich in zwei Abschnitte, nämlich zunächst in die Herstellung der Rohsoda, und dann in die Weiterverarbeitung der erhaltenen Rohsodalaugen auf kohlensaures Natron oder karbonisierte Soda, auf Ätznatron oder kaustische Soda, oder schließlich auf Kristallsoda.

Zur Herstellung der **Rohsoda** muß nach der Gleichung:

$$Na_2SO_4 + CaCO_3 + 4C = Na_2CO_3 + CaS + 4CO$$

Sulfat mit Kalkstein und Kohle zusammen erhitzt werden. Selbstverständlich kann statt des Kalksteins auch gebrannter Kalk angewendet werden; indessen ist es am einfachsten, den Kalk in der Form von Kalkstein zuzugeben. Die Ausführung dieser Operation erfolgt in Flammöfen von zweierlei Art, als welche einmal Handöfen, sodann um ihre wagerecht liegende Achse sich drehende und durch Maschinenkraft angetriebene Öfen, sogenannte Revolver, in Betracht kommen.

Tafel 9 stellt einen hier benutzten Handofen in Schnitt und Grundriß dar. Bei A befindet sich die Rostfeuerung, von der aus die Schlacken in eine darunter stehende, ständig mit Wasser gefüllte eiserne Schale fallen können, während die Verbrennungsgase über die Feuerbrücke B hinweg auf den eigentlichen Ofenherd gelangen. Ähnlich wie bei dem vorhin beschriebenen Sulfatofen (Tafel 6) ist auch hier die Feuerung von dem eigentlichen Ofen durch einen Zwischenraum getrennt, eine Einrichtung, die sich überhaupt vielfach in der Industrie angewendet findet. Der Ofenherd D besteht aus Schamotteplatten und zwar aus möglichst basischem Material.

Schamotteplatten und -Steine finden in Schmelzöfen aller Art ausgedehnteste Verwendung und haben sich in ihrer Zusammensetzung nach den mit ihnen in Berührung kommenden Stoffen derart zu richten, daß sie von diesen möglichst wenig angegriffen werden. Handelt es sich um Schmelzen von alkalischen Eigenschaften, wie es hier der Fall ist, so muß die Schamottemischung möglichst viel basische Bestandteile enthalten, während sie umgekehrt in dem Falle, daß es sich um saure Schmelzen handelt, möglichst reich an sauren Bestandteilen, also an Quarz, sein muß.

Durch die oben befindliche Öffnung E wird die Mischung von Sulfat, Kalkstein und Staubkohlen eingefüllt und von den beiden Ofentüren F und G aus mittels eiserner Stangen fleißig bearbeitet, wobei sie dem Zuge der Feuergase entgegengesetzt bewegt und schließlich bei G herausgezogen wird.

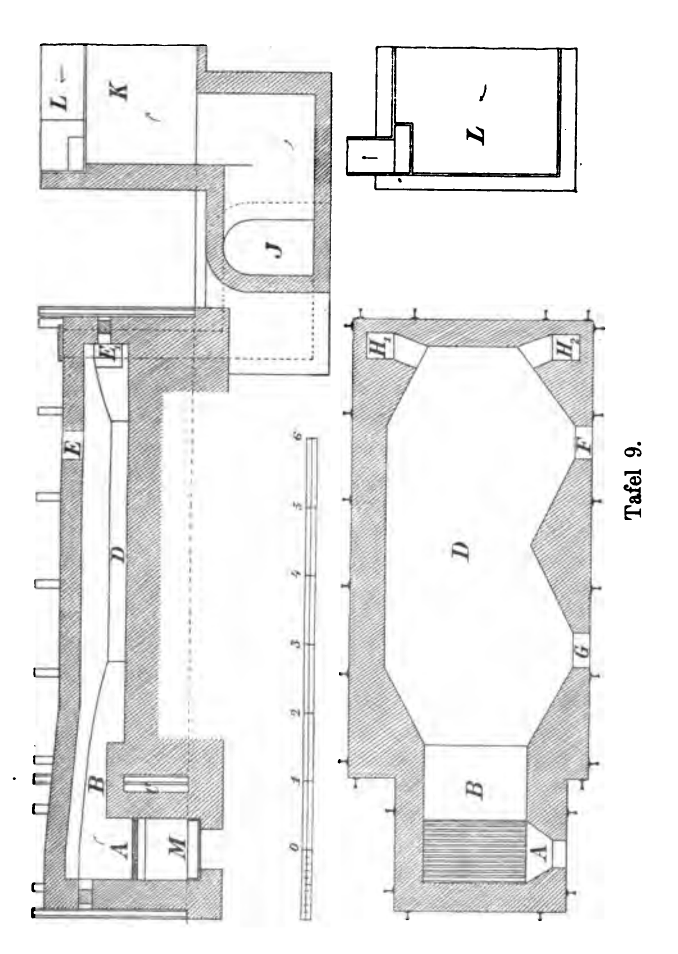
Die Flammen werden durch einen solchen Herdofen naturgemäß nur recht unvollkommen ausgenutzt. Sie gehen deshalb nicht unmittelbar zum Kamin, sondern

schlagen durch die Kanäle H noch in den Kanal J, von dem aus sie in die Feuerzüge K eintreten. Diese verlaufen unter Eindampfpfannen L, die zum Verstärken der später zu erwähnenden Rohsodalauge benutzt werden.

Die aus dem Ofen bei G herausgezogene Rohsodamischung bildet nun eine dunkelrotbraune Masse von zäher, blasiger Beschaffenheit, aus der zahlreiche Gasblasen von Kohlenoxyd aufsteigen und mit blauer Flamme verbrennen. Das Auftreten dieser blauen Flammen bildet zugleich das Kennzeichen für die Beendigung der Schmelze. Es ist nötig, nach Auftreten dieses Zeichens die Mischung sofort aus dem Ofen zu entfernen, wenn nicht ein sogenanntes Verbrennen stattfinden soll, wodurch die Schmelze in einen Zustand übergeführt wird, in dem sie nur noch schwierig und unvollkommen ausgelaugt werden kann.

Die großen drehbaren Öfen oder Revolver haben einen weit beträchtlicheren Fassungsraum als die Handöfen. Während ein Handofen jede Stunde eine Beschickung von 220 kg Sulfat und den entsprechenden Mengen an Kalkstein und Kohle verarbeitet, so bewältigt ein mechanischer Ofen, der allerdings nur 12 Schmelzen in 24 Stunden macht, bei jeder Beschickung eine Menge von 2200 kg Sulfat, also von dem zehnfachen Betrage, so daß ein mechanischer Ofen fünf Handöfen ersetzt.

Der mechanische Sodaofen besteht aus einer feststehenden Feuerung und einem daran sich anschließenden wagerechten eisernen Zylinder, der inwendig mit Schamottesteinen derartig ausgemauert ist, daß eine Anzahl von Riefen sich in ihm befindet, die das Durcharbeiten der Mischung wesentlich unterstützen. Er wird mit Hilfe eines außen befindlichen Zahnradkranzes durch



Tafel 9.

eine Dampfmaschine in Umdrehung versetzt. Die am hinteren Ende aus ihm austretenden Flammen schlagen dann in einen feststehenden Feuerkasten, von dem aus sie durch Kanäle unter einer Anzahl von Eindampfpfannen verteilt werden. Die Füllung des Ofens geschieht durch ein in der Mitte des Zylindermantels befindliches Loch, das während des Drehens durch eine Klappe verschlossen ist, und das zum Zwecke der Entfernung nach unten gerichtet und dann geöffnet wird. Die Rohsodaschmelze fließt dann aus dem Zylinder in eine darunter weggezogene Reihe von eisernen Kastenwagen ein.

Die Revolveröfen haben im Vergleich mit den Handöfen die Vorteile und Nachteile aller über das gewöhnliche Maß hinaus gesteigerten Apparate. Der Gang der Schmelze läßt sich nicht so genau regeln wie derjenige in den Handöfen; dagegen erfordern sie wesentlich weniger an Arbeitspersonal, indem für jeden Ofen nur ein Heizer und ein Schmelzer erforderlich sind, während zu jedem einzelnen Handofen auch ebenfalls zwei Leute zur Bedienung gehören.

Die so gewonnene Rohsodaschmelze wird nun in kleine Kastenwagen aus Eisenblech gefüllt und in diesen so lange belassen, bis sie zu einer festen Masse erstarrt ist. Alsdann stürzt man die Wagen aus und läßt die Rohsoda noch weiter abkühlen, so daß sie nur noch eben warm, aber durchaus nicht mehr heiß ist. Sie wird dann mit Handhämmern in gröbere Stücke zerschlagen und sodann der Auslaugung unterworfen. Derartige Anlagen zum Auslaugen von festen Körpern sind zuerst in der Leblancsodafabrikation in größerem Maßstabe angelegt worden und haben sich von hier aus auch in zahlreiche andere Industrien verbreitet. In

diesen Apparaten wird stets mit Gegenstrom gearbeitet, so daß die frisch eingebrachten auszulaugenden Stoffe mit Lauge in Berührung kommen, die fast schon gesättigt ist, während die fast erschöpften Laugereirückstände mit frischem Wasser behandelt werden. Hierdurch wird bewirkt, daß der Mengenunterschied zwischen noch ungelösten und bereits gelösten Stoffen in allen Punkten des Systems möglichst groß ist.

Derartige Laugereien, bei denen der auszulaugende Rückstand während des ganzen Verfahrens an ein und derselben Stelle verbleibt, während die Flüssigkeit sich absatzweise hindurchbewegt, sind unter dem Namen Shanks Apparate bekannt, sind jedoch nicht von diesem, sondern von dem Physiker Buff in Gießen erfunden worden. Obschon der Grundsatz, auf dem sie beruhen, eigentlich recht einfach ist, so bietet doch das Verständnis der in ihnen sich abspielenden Vorgänge manche Schwierigkeit, weil nicht in einem jeden Teil der Apparatur sich fortwährend gleiche Vorgänge abspielen, sondern weil die einzelnen, zeitlich getrennten Teile des Verfahrens gleichsam durch den ganzen Apparat hindurchwandern, so daß ein jeder Teil davon nacheinander von verschiedenen Vorgängen in Anspruch genommen wird.

Auf Tafel 10 ist eine solche Laugerei dargestellt, und zwar gibt Fig. 1 einen senkrechten Schnitt durch das System, während Fig. 2 die Anlage im Grundriß zeigt. In der hier abgebildeten Laugerei wird mit fünf Kästen gearbeitet, die im vorliegenden Falle aus starkem Eisenblech bestehen. Sie sind so weit in den Boden des Gebäudes versenkt, daß sich die Rohsodarückstände gut in sie einschaufeln lassen; jedoch sind sie so aufgestellt, daß sie trotzdem von allen Seiten

bequem zugänglich sind, und daß die Grube, worin sie sich befinden, Raum genug bietet, um etwaige schadhafte Stellen aufzufinden und ausbessern zu können. Für gewöhnlich ist sie natürlich mit Brettern bedeckt.

Wenn wir uns nun die Art und Weise veranschaulichen, wie das System arbeitet, so nehmen wir an, daß in den Kasten A eben frische Sodarückstände eingefüllt seien, daß dieser somit der erste in der Reihe der Kästen sei. Es befinde sich dann in Kasten B Sodarückstand, der erst seit kurzem von Lauge überdeckt ist. Der Rückstand in C sei schon länger und der in D noch länger der Einwirkung der Lauge ausgesetzt, während sich in E fast ausgelaugter Rückstand mit frisch eingelassenem Wasser in Berührung befindet. Die Rohre F dienen dazu, nach Bedarf in jeden Kasten Wasser einzulassen. Übrigens ruht der Rückstand nicht unmittelbar auf dem Boden der Kästen auf, sondern wird von einem eingesetzten Sieb oder falschen Boden G getragen, so daß die Lauge sich unter diesem bequem ansammeln kann.

Um nun das System weiter zu betreiben, wird die in dem zweiten Kasten B befindliche Lauge in den ersten Kasten A übergeführt, und zwar geschieht dies durch ein Verbindungsrohr H, das von dem unteren Teile von B nach dem oberen Teile von A führt. Ähnliche Rohre H verbinden auch die übrigen Kästen miteiander, und namentlich auch den letzten Kasten E mit dem ersten A. Um die Flüssigkeit durch diese Rohre H bewegen zu können, befindet sich ferner in jedem von ihnen noch ein Injektor, der durch die Rohre I Dampf zugeführt erhält. Dieser Dampf dient außerdem dazu, die Lauge stets warm zu erhalten, da die Auslaugung der Rückstände am besten bei einer gewissen

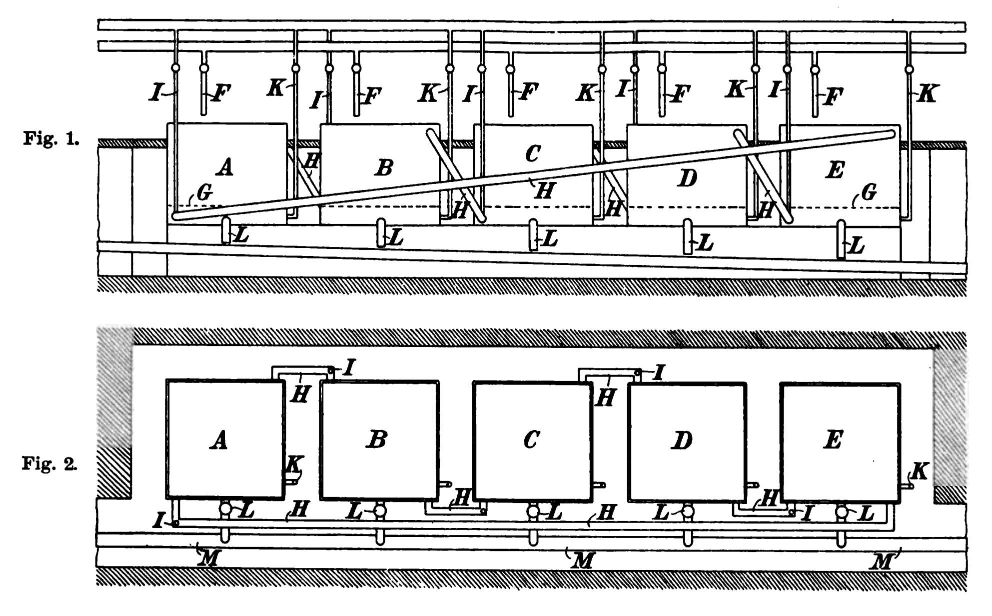


Fig. 1.

Fig. 2.

Tafal 10.

mittleren Wärme vor sich geht, während bei zu hoch gesteigerter Temperatur zu viel Schwefel mit in Lösung gebracht wird.

So wird dann die Lauge aus B nach A befördert und tritt hier mit frischem Sodarückstand in Berührung. Ebenso wird hierauf die Flüssigkeit aus C nach B, aus D nach C und aus E nach D gebracht. Dann wird in E aus der Leitung F frisches Wasser eingefüllt und zugleich zu dessen Erwärmung durch das Rohr K Dampf eingeleitet. Hat sich nun die Lauge in dem Gefäße A so weit angereichert, daß sie abgelassen werden kann, so läßt man sie nach Öffnung des Ventils L in die Rinne M ausströmen, von wo sie in einen Klär- und Sammelbehälter gelangt, und aus dem sie dann der weiteren Verarbeitung zugeführt werden kann. Es rücken dann die in B, C, D und E befindlichen Flüssigkeiten um je ein Gefäß weiter, so daß der Rückstand in E wieder von Flüssigkeit befreit ist. Dieser wird dann ausgeschaufelt und auf die Rohsodahalde gefahren. Hierauf werden in E frische Rückstände eingefüllt, wonach nunmehr dieses Gefäß das erste in der Reihe bildet. In E wird nun die gegenwärtig in A befindliche Lange eingelassen, um sich hier vollends zu sättigen usw.

Der Rückstand, von dessen Aufarbeitung später noch die Rede sein wird, muß, wenn er auf die Halde gestürzt wird, sehr sorgfältig behandelt werden, da er sonst unangenehme Zersetzungserscheinungen aufweist. Durch die Einwirkung der Luft und der in ihm enthaltenen Feuchtigkeit werden nämlich die darin befindlichen Schwefelverbindungen, insbesondere das Schwefelkalzium, das seine Hauptmasse ausmacht, oftmals so heftig oxydiert, daß eine Rauchentwickelung und sogar ein Brennen der Halde stattfinden kann.

Es ist schon vorgekommen, daß über die Halde gefahrene Wagen in ihr versunken sind, indem sich eine solche innere Brandstelle nach außen öffnete. Derartigen Erscheinungen kann nur durch sorgfältiges und gewissenhaftes Feststampfen der ausgelaugten Masse vorgebeugt werden, das sofort nach dem Ausstürzen eines jeden Wagens Rückstand zu erfolgen hat. Auch wird durch dieses Feststampfen die Halde nach Möglichkeit vor der Auslaugung durch Regenwasser geschützt. Durch diese werden unangenehm riechende Flüssigkeiten gebildet, die die Gewässer der Umgegend stark zu verunreinigen geeignet sind.

Die Sodalaugerei ist bei der scheinbaren Einfachheit des Betriebes doch ein sehr wichtiger Punkt für das gute Arbeiten der Sodafabriken nach Leblanc, indem genau auf die Temperaturen gesehen werden muß, bei der die Rohsoda ausgelaugt wird. Sie darf nicht mehr zu heiß, aber auch nicht zu sehr erkaltet sein, wie andererseits auch die Flüssigkeiten eine gewisse stets genau zu regelnde Temperatur haben müssen, die je nach der Zusammensetzung der Rohsoda verschieden ist. Wird ferner das Auslagen soweit fortgesetzt, daß die Rückstände gänzlich von Natronverbindungen befreit sind, so kommen zuviel Schwefelverbindungen in die Lauge, wodurch sich dann für deren weitere Verarbeitung Unannehmlichkeiten ergeben. Andererseits aber ist es auch geboten, die Auslaugung so weit zu treiben, wie irgend ohne Schaden möglich ist, um nicht mehr als unbedingt nötig an Natron mit auf die Halde stürzen zu müssen.

Die von den Rückständen abgelassene Rohsodalauge ist ebensowenig einheitlich zusammengesetzt, wie der Sodarückstand, sondern besteht aus einem

Gemisch von kohlensaurem Natron und Ätznatron als Hauptbestandteilen, sowie von Schwefelverbindungen verschiedener Art, von Eisen- und Tonerdeverbindungen, von Silikaten und von Cyaniden als Verunreinigungen. Namentlich die Gegenwart von Cyaniden ist interessant, indem diese aus dem Stickstoff der in den Rohsodaöfen verbrennenden Kohle entstehen. Indesseu ist eine Cyangewinnung aus der Rohsodalauge wohl kaum üblich, da der Gehalt an Cyaniden zu gering ist, um sie lohnend erscheinen zu lassen.

Die Rohsodalauge muß nunmehr vor jeder weiteren Verwendung von den in ihr in Gestalt von Schwefelkalzium und anderen Verbindungen enthaltenen Schwefel befreit werden. Zu diesem Zwecke folgt nun die sogenannte Oxydation, wobei die Schwefelverbindungen in Sulfat übergeführt werden. In diesem Sulfate befindet sich der Schwefel in einer nicht mehr schädlichen Form und hat dann nur noch den Einfluß, den Prozentgehalt der Soda an kohlensaurem Natron herabzusetzen, kann aber nicht mehr diejenigen unerwünschten Nebenerscheinungen bei ihrer Verwendung hervorrufen, wie es bei niedrigen oxydierten Schwefelverbindungen der Fall ist.

Um nunmehr die Umsetzung

$$Na_2S + 2\,O_2 = Na_2SO_4$$

und ähnliche gleichwertige Vorgänge einzuleiten, wird die Rohsodalauge in eiserne, außen mit einem Dampfmantel geheizte Behälter eingefüllt, durch die vom Boden aus ein kräftiger Luftstrom hindurchgeblasen wird. Man kann auch statt der Beheizung von außen die Luft mittels Dampf einblasen, muß dann aber eine zu große Verdünnung der Lauge mit in den Kauf

nehmen. Zugleich setzt man der Lauge eine gewisse geringe Menge an Weldonschlamm zu, wie er bei der Chlordarstellung nach dem Verfahren von Weldon erhalten wird. Dieser Schlamm, im wesentlichen aus höher oxydierten Manganverbindungen bestehend, wirkt hierbei als Sauerstoffüberträger, indem er einerseits seinen Sauerstoff zum Teil an die Schwefelverbindungen der Lauge abgibt, andererseits durch die eingeblasene Luft immer wieder oxydiert wird, während eine unmittelbare Anlagerung des Sauerstoffes aus der Luft an die Schwefelverbindungen selber nur schwierig stattfindet. Weldonschlamm braucht, da er sich auf die beschriebene Weise immer wieder belebt, nur selten erneuert zu werden, und zwar nur dann, wenn er durch zu große Beimengung von aus der Lauge sich abscheidenden Niederschlägen an wirksamer Masse zu sehr verloren hat.

Die Rohsodalauge ist nunmehr für die weitere Verarbeitung fertig, als welche in der Hauptsache diejenige auf karbonisierte Soda oder kohlensaures Natron in Betracht kommt.

Die Herstellung der karbonisierten Soda.

Um die Rohlauge in eine Lösung von **kohlensaurem Natron** zu verwandeln, ist es nötig, das in ihr befindliche freie Ätznatron mit Kohlensäure zu sättigen und es also innig mit einem Strom dieses Gases in Verbindung zu bringen. Zu diesem sogenannten **Karbonisieren** der Lauge ist jede beliebige Kohlensäurequelle brauchbar, als welche sich in erster Linie die aus den Feuerungen entweichenden Heizgase darbieten, zumal diese doch anderenfalls unbenutzt zum Schornstein hinaus entweichen. Man wendet

zweckmäßig solche Heizgase hierzu an, die möglichst frei von Flugstaub sind, also namentlich diejenigen von Koksfeuerungen.

In den Sodafabriken findet sich immer Veranlassung genug, Koks zu verfeuern, indem die Asche der zahlreichen Feuerungen von Dampfkesseln und Öfen aller Art verhältnismäßig große Mengen an unverbranntem Brennstoff zu enthalten pflegt. Um diesen noch zu gewinnen, wird die abfallende Asche meistens mit der Hand von einem Gehalt an Koksstücken befreit, der sich in ihr noch vorfindet; diese werden gesammelt und zum Betriebe von geeigneten Feuerungen verwendet. Manchmal tritt an die Stelle der Handaufbereitung auch eine solche mittels Aufbereitungsmaschinen. Die einfachste Art und Weise dieser Aufbereitung besteht darin, daß man die Asche durch eine Siebtrommel gehen läßt. Die gröbsten Stücke werden von vornherein ausgeschieden und bilden die eigentliche Schlacke; die feinsten Teile bilden den sogenannten Schlackensand, der mitunter zu Bauzwecken empfohlen wird, aber wegen seines Schwefelgehaltes hier nicht sehr brauchbar ist. Seine beste Verwendung besteht darin, daß man ihn zum Bestreuen der Wege benutzt. Die Anteile der Asche von mittlerer Größe werden dann durch Auslesen oder mit Hilfe eines Wasserstromes in Aschenteile und Koksteile, welch letztere auch Kreien heißen, geschieden. Jedoch ist im allgemeinen eine derartige sorgfältige Aufbereitung der in dem Betriebe der Sodafabrikation abfallenden Asche nicht lohnend. Wenn auch hierdurch eine bessere Ausbeute an Koks erzielt wird, so steht diese doch in keinem Verhältnisse zu den Mehrkosten, die gegenüber einem bloßen Aussuchen durch jugendliche Arbeits-

kräfte oder sonst nicht mehr verwendbare ältere Leute bestehen.

Um die Sodalauge nun mit dem Strom der Kohlensäuregase in Berührung zu bringen, bedient man sich verschiedenartiger Vorrichtungen. Man läßt z. B. die Abgase der Rohsodaöfen nicht, wie auf Tafel 9 dargestellt, in Feuerkanäle hinunterschlagen, sondern führt sie über eine daran anstoßend gebaute Eindampfpfanne, so daß also die Sodalauge durch die darüber hinwegstreichenden Feuergase gleichzeitig mit Kohlensäure gesättigt und eingedampft wird. Hierbei hat man aber den Nachteil, daß man sehr staubhaltige Feuergase hat, so daß die Sodalauge eine große Menge Verunreinigungen aufnimmt, die sich in der Pfanne zu Boden schlagen und eine recht häufige Reinigung nötig machen.

Besser ist es, man benutzt die Abgase anderer Feuerungen hierzu, und zwar zweckmäßig diejenigen der gleich zu besprechenden Kalzinieröfen für Soda. Diese Gase treten dann in einen Turm ein, der aus schmiedeeisernen Rohrstücken besteht, und der mit eisernen Ketten ausgehängt ist, an denen man die Rohsodalauge herunterrieseln läßt. Ist die Lauge bei einmaligem Durchlaufen durch einen solchen Turm noch nicht vollständig karbonisiert, so kann man diesen Vorgang entsprechend oft wiederholen. Derartige eiserne Türme stellt man sich sehr einfach her, indem man alte Dampfkessel senkrecht stellt und den nach oben kommenden Boden herausnimmt, den man dann durch eine Vorrichtung zum Auffließen und Verteilen der Lauge ersetzt. Die Mannlöcher in den Wandungen des Kessels werden in diesem Falle nicht zugenietet, sondern nur durch Deckel verschlossen. Sie dienen

vorkommenden Falls zum Reinigen der Ketten, indem man den auf ihnen haftenden Niederschlag abstößt. Er fällt dann zu Boden und wird unten herausgezogen.

Bei dem Karbonisieren der Soda fällt nämlich durch die Einwirkung der Kohlensäure und durch die zunehmende Konzentration, die durch die Einwirkung der heißen Feuergase hervorgerufen wird, eine Menge von Verunreinigungen aus der Lauge aus, namentlich Tonerde, Eisenoxyd und Kieselerde, welche Oxyde sich bekanntlich in Natronlauge, nicht aber in kohlensaurem Natron, in mehr oder weniger großer Menge lösen. So z. B. scheidet ja auch die in chemischen Laboratorien verwendete verhältnismäßig reine Natronlauge beim Stehen allmählich einen flockigen Niederschlag von den genannten Oxyden ab. Die folgenden Gleichungen deuten die Natur der bei der Ausfällung dieser Verunreinigungen stattfindenden Vorgänge an:

$$2\,AlNaO_2 + CO_2 = Na_2CO_3 + Al_2O_3$$

$$2\,FeNaO_2 + CO_2 = Na_2CO_3 + Fe_2O_3$$

$$Na_2SiO_3 + CO_2 = Na_2CO_3 + SiO_2.$$

Nachdem nunmehr die Lauge karbonisiert ist, läßt man sie zweckmäßig in hohen Gefäßen noch eine längere Zeit stehen, um die Ausfällung und das Absitzen in ihr noch gelöster oder noch schwebend befindlicher Verunreinigungen nach Möglichkeit zu vervollständigen. Alsdann läßt man sie in flache Eindampfgefäße einfließen, wie solche auf Tafel 9 im Anschluß an die Darstellung eines Rohsodaofens, wenigstens andeutungsweise, gezeichnet sind, und die durch die Abhitze dieses Ofens geheizt werden. Um

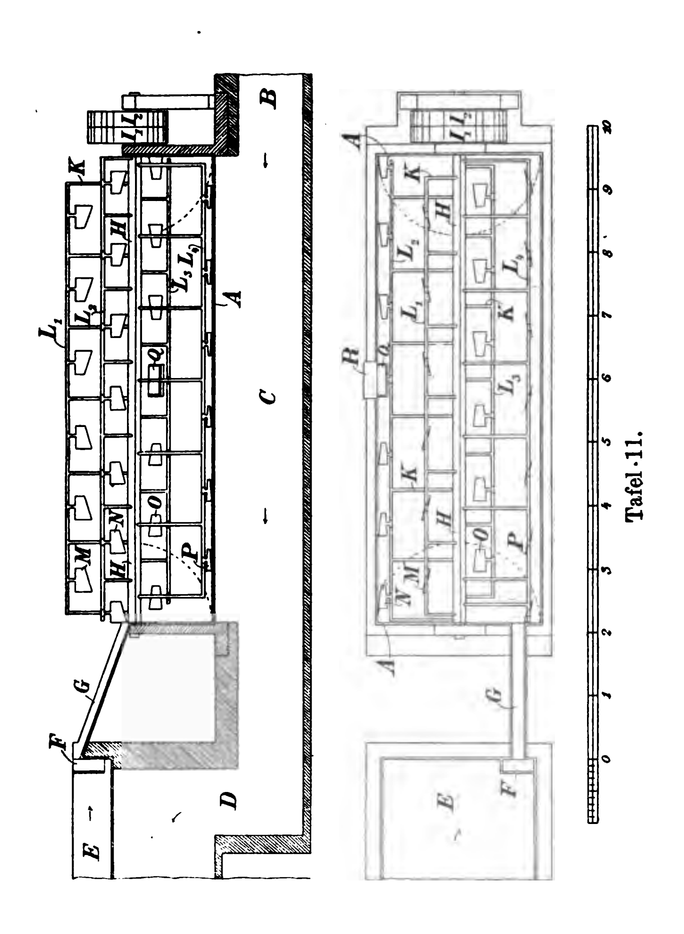
die Feuergase recht auszunutzen, und ferner auch, um das Absitzen von sodahaltigem Flugstaub aus diesen Gasen zu befördern, sind die Heizkanäle unter den Pfannen recht hoch gebaut und verlaufen in Zickzackwindungen, wobei das Prinzip des Gegenstromes der Feuergase gegen den Lauf der Flüssigkeit nur im allgemeinen eingehalten werden kann. Von Zeit zu Zeit werden die Kanäle dann ausgeräumt, wobei sich immer noch ziemliche Beträge an Soda aus dem in ihr befindlichen Flugstaub ausziehen lassen. Freilich läßt sich auch so nicht alle Soda wiedergewinnen, die durch den Zug der Feuergase mit fortgeführt wird; ein Teil davon geht immerhin mit zum Kamin hinaus, was leicht an der weißen Färbung des Schornsteinkopfes der Rohsodafeuerungen erkannt wird.

Nachdem nunmehr die Lauge in diesen flachen Pfannen genügend vorgewärmt ist, so gelangt sie nunmehr in die eigentlichen Eindampfgefäße, nämlich in die sogenannten **Thelenschen Pfannen,** wie solche auf Tafel 11 dargestellt sind. Diese bestehen aus einem halbzylindrischen Gefäße A, das von unten her durch die Feuergase geheizt wird, die z. B. von der Abhitze eines Kalzinierofens oder von einer sonstigen Stelle herrühren, wo sie zuerst schon zu einem anderen höhere Temperaturen erfordernden Zwecke haben dienen müssen. Diese Feuergase kommen von dem Kanal B, gehen dann durch C unter der Pfanne weg, schlagen nachher bei D aufwärts und heizen schließlich noch eine Vorwärmepfanne E, falls nicht diese letztere, wie vorhin angenommen, von einer anderen Feuerung erwärmt wird. Die Lauge fließt dann aus der Pfanne E oder aus einer anderen mit dem Apparat in Verbindung stehenden Pfanne vermittels eines Überlaufes F

und einer Rinne G in den Apparat ein. In diesem dreht sich nun eine starke eiserne Welle K, die mittels der Riemscheiben I angetrieben oder ausgerückt werden kann. Mit dieser Welle H drehen sich, durch geeignete Querstege K mit ihr verbunden, vier mit ihr gleichlaufende Stangen L. An diesen wiederum sind vier Reihen von Schaufeln M, N, O und P drehbar derartig aufgehängt, daß sie den ganzen Mantel der Eindampfpfanne bestreichen, die sich niederschlagende Soda abschaben und nach einem Ende oder nach der Mitte der Pfanne hin zusammenschieben. Das Sodasalz wird hier durch eine Schippe Q erfaßt und durch einen Ausschnitt R aus dem Zylinder ausgeworfen. Es fällt dann auf eineu Kasten mit einem darin eingesetzten Sieb, so daß sich das feste Salz von der mit ausgeworfenen Flüssigkeit trennt. Vielfach ist an dem I gegenüberliegenden anderen Ende der Achse H noch eine Pumpe befestigt, die ständig die mit dem Salz hinübergeworfene und unter dem Sieb sich ansammelnde Mutterlauge wieder in die Pfanne A zurückpumpt.

Da der Thelensche Apparat stets das eben ausfallende Salz zusammenfegt, dieses somit nie Zeit hat, zu festen Krusten anzubacken, so bewirkt er eine ständige Reinhaltung der Innenfläche des Gefäßes und dadurch eine sehr gute Ausnutzung der zugeführten Wärme; außerdem ist die zu seiner Bedienung erforderliche mechanische Kraft nur sehr gering.

Das so gewonnene Sodasalz besitzt oft eine rein weiße, oft aber eine recht dunkle Färbung und findet als solches keine Verwendung. Es hat nicht, wie die gewöhnliche Kristallsoda, die Zusammensetzung $Na_2CO_3(H_2O)_{10}$, sondern enthält nur ein Molekül Wasser, besitzt also die Formel $Na_2CO_3 . H_2O$. Es ist öfters der


Tafel·11.

Versuch gemacht worden, auch dieses Salz (natürlich in reinster Form) in den Handel zu bringen, da es bei seinem weit geringeren Wassergehalt der gewöhnlichen Kristallsoda gegenüber beim Transporte die Mitführung von einem bedeutend geringeren nutzlosen Gewicht verlangt als diese. Indessen haben sich die Händler aus mancherlei Rücksichten nicht zur Einführung dieses Salzes in den Verkehr entschließen können.

Das Sodasalz gelangt nach dem Abtropfen nunmehr in die **Kalzinieröfen.** Dieses sind Flammöfen, die ebenso gebaut sind wie die auf Tafel 9 dargestellten Rohsodaöfen. Die Aufgabe dieser Öfen besteht darin, einmal die Soda vollkommen von Wasser zu befreien, sodann auch in ihr enthaltene Verunreinigungen organischer Natur, insbesondere Ferrocyanide, zu verbrennen, die die Farbe der Soda beeinträchtigen. Auch sollen hier Reste von Ätznatron durch die Einwirkung der Feuergase in kohlensaures Natron übergeführt werden. Früher trat dieser letztere Punkt beim Kalzinieren mehr in den Vordergrund als heutzutage. Man mengte alsdann der zu kalzinierenden Soda noch brennbare Bestandteile, insbesondere Sägespäne, bei, die währeud des Kalzinierens verbrannten, so daß die nötige Kohlensäure unmittelbar in der zu kalzinierenden Mischung entstand. Natürlich erhielt man bei diesem Vorgehen gleichzeitig auch die ganze Asche der beigemengten Stoffe als Verunreinigung der Soda, so daß dies Verfahren jetzt, wo man höhere Anforderungen als früher an deren Reinheit stellt, wohl ziemlich verlassen sein dürfte. Dies ist um so eher der Fall, als das Kalzinieren der Soda bequemer und zweckentsprechender durch Behandeln der rohen Lauge mit Feuergasen durchgeführt wird, als auf die eben beschriebene Art und Weise.

Ferner werden beim Kalzinieren der Soda darin noch vorhandene Schwefelverbindungen zu Sulfat oxydiert, so daß also beim Kalzinieren mit oxydierender Flamme, d. h. mit einem Überschuß an Sauerstoff gearbeitet werden muß. Auch aus diesem Grunde ist also ein Vermischen der Soda mit verbrennlichen Bestandteilen zu vermeiden. Auch Cyanide sollen, wie bemerkt, durch das Kalzinieren aus der Soda ausgetrieben, d. h. verbrannt werden. Jedoch wird letzterer Zweck nicht immer ganz vollkommen erreicht, so daß Leblancsoda mitunter mit Eisenchlorid eine auf Cyanverbindungen hinweisende Färbung von Berlinerblau gibt. Beim Verbrennen verwandeln sich die Cyanide in Eisenoxyd, das der Soda eine schwach rotbraune Färbung erteilt; sind gleichzeitig noch Spuren von Cyaniden unzersetzt vorhanden, so kann die durch diese hervorgerufene bläuliche Färbung jene Rotfärbung aufheben, so daß die Soda rein weiß erscheint.

Die kalzinierte Soda bildet nunmehr eine krümlige Masse, die noch gemahlen werden muß, um sie in ein gleichförmiges Pulver zu verwandeln. Manchmal wird übrigens auch das Kalzinieren der Soda mit dem Mahlen vereinigt, indem man sich hierzu eines Apparates bedient, der ähnlich wie die Thelensche Trockenpfanne eingerichtet ist. Hierbei ist der Thelensche Apparat nicht wie auf Tafel 11 mit einem sich im Kreise drehenden und aus vier Reihen von Schaufeln bestehenden Rührwerk versehen, sondern er enthält nur zwei Reihen von Schaufeln, die eine hin- und hergehende Bewegung ausüben. Ferner sind dann mit dem Rührwerk noch ein oder mehrere Walzen verbunden, die die Soda zerdrücken. An einem Ende der Pfanne wird das Sodasalz eingefüllt, wird dann durch

die Schaufeln nach dem anderen Ende befördert, durch die Walzen zerkleinert und schließlich selbsttätig ausgeworfen.

Die fertige kalzinierte Soda enthält als Verunreinigungen wesentlich Kochsalz, Sulfat und unlösliche Bestandteile, welch letztere sich aus Kieselerde, Tonerde und Eisenoxyd zusammensetzen. Sie enthält 98 bis 99 % Soda. Unter Soda wird hier, da die Stärke der Soda durch Titrieren festgestellt wird, die Gesamtsumme des kohlensauren Natrons und des Ätznatrons verstanden, wenn man diese Gesamtsumme auf kohlensaures Natron berechnet. Diese Zahl wird deshalb auch oft als Gesamttiter bezeichnet und ist mitunter beträchtlich höher als der wirkliche Gehalt an kohlensaurem Natron.

Nachstehend seien einige Analysen von derartiger Leblancsoda zusammengestellt, wie sie im Handel als 98 bis 100prozentige Soda erhältlich ist:

Bestandteile %	Formel	I	II	III
*Gesamttiter	(Na_2CO_3)	98,00	98,50	98,90
Kohlensaures Natron	Na_2CO_3	—	96,52	—
Ätznatron	NaOH	—	1,50	—
*Kochsalz	NaCl	0,70	0,38	0,40
*Sulfat	Na_2So_4	1,10	0,98	0,59
*Gesamtunlösliches	—	0,25	0,67	0,18
davon Eisen	Fe	0,058	—	0,015
Summe von *		100,05	100,53	100,07

Das spezifische Gewicht der Soda spielt außer deren chemischer Zusammensetzung ebenfalls eine wichtige Rolle, da es für viele Zwecke des Verbrauches erwünscht ist, möglichst viel Soda in einem gewissen Raum unterbringen zu können. Namentlich ist dies

dann der Fall, wenn es sich um Soda handelt, die in Glasfabriken gebraucht werden, die also zur Erschmelzung von Glassätzen dienen soll. Auch über See zu versendende Soda soll möglichst schwer sein, da hier die Fracht nach dem Raum, nicht aber nach dem Gewichte berechnet wird. Da natürlich das absolute spezifische Gewicht der Soda sich immer gleich bleibt, so kommt hier nur das scheinbare spezifische Gewicht in Frage, das erhalten wird, wenn man eine gewisse Menge von Soda eng zusammenrüttelt und das Gewicht alsdann durch den von ihr eingenommenen Raum dividiert. Dies scheinbare Raumgewicht soll mindestens 1,5 betragen. Früher bildete das schwere spezifische Gewicht der Leblancsoda einen der Hauptvorzüge, den diese vor der Ammoniaksoda aufweisen konnte, und der außer in den erwähnten Beziehungen namentlich auch noch in Ultramarinfabriken wertvoll erschien. Andererseits kamen bei diesen Fabriken die geringen Mengen an Sulfat, die die Leblancsoda mehr enthält, als die Ammoniaksoda, nicht in Betracht.

Außer der 98 bis 99 prozentigen kalzinierten Soda wird in den Sodafabriken vielfach noch eine geringere Sorte von Soda hergestellt, nämlich 95 prozentige, 90 prozentige usw., ja sogar bis zu 50 prozentiger hinab. Die Herstellung dieser geringeren Sodasorten bildet ein merkwürdiges Beispiel dafür, wie auch in der sonst so rasch mit den Entdeckungen der Wissenschaft fortschreitenden chemischen Industrie doch noch manche Dinge durch andauerndes Festhalten der Kundschaft an der Gegenwart nicht entsprechenden Forderungen auf eine merkwürdige Weise noch im Rückstande geblieben sind.

Ehe man nämlich früher die Leblancsodafabrikation zu der heutigen Vollkommenheit ausgebildet hatte, war

es nicht möglich, Soda von der Reinheit darzustellen, wie sie jetzt allgemein erzeugt wird; es blieben große Mengen an Kochsalz, Sulfat und sonstigen Verunreinigungen in der Soda, so daß Soda von weit geringerem Gehalte als 98 % das Haupterzeugnis war und stärkere Soda diesen gegenüber ein besonders raffiniertes Produkt darstellte. Namentlich die Glasfabriken und Seifensieder hatten sich nun aber so sehr an diese geringwertige Soda und ihre Anwendung gewöhnt, daß sie behaupteten, mit der reineren oder schärferen Soda, wie sie sie nannten, kaum auskommen zu können. Um den Wünschen dieser Industrien entgegen zu kommen, sehen sich daher die Sodafabriken noch heute vielfach genötigt, der fertigen reinen Soda nachträglich einen gewissen Zusatz an Kochsalz oder Sulfat zuzumahlen, um so die verlangte sogenannte mildere Soda zu erzeugen. Natürlich bietet die Herstellung dieser Sodasorten auch eine willkommene Veranlassung, um sonst unbrauchbare Mutterlaugen aufzuarbeiten, indem man sie mit den Sodalaugen zusammen eindampft.

Nachstehend geben wir einige Beispiele solcher Sodasorten. Es sei bemerkt, daß gerade diese geringerwertige Soda vielfach den Namen raffinierte Soda führt, im Gegensatz zu früher hergestellten noch weniger hochprozentigen Erzeugnissen.

Bestandteile %	Formel	I	II	III
*Gesamttiter	Na_2CO_3	80,0	82,40	89,90
*Kochsalz	NaCl	2,5	2,50	0,10
*Sulfat	Na_2SO_4	16,9	15,20	8,83
*Gesamtunlösliches	—	0,6	0,25	0,97
davon Eisen	Fe	0,058	0,058	—
	Summe von *	98,0	100,35	99,90

Die kalzinierte Soda gelangt in Säcken oder besser in Fässern verpackt zum Versand und findet mannigfache Verwendung. Sie dient bei zahlreichen chemischen Prozessen zur Einführung von Natron in irgendwelche Verbindungen, da sich die Kohlensäure aus ihr sowohl in der Kälte wie auch beim Schmelzen durch die Einwirkung fast aller anderen Säuren austreiben läßt. Namentlich verbraucht die Glasindustrie große Mengen davon, jedoch ist in den letzten Jahrzehnten die Soda hier stark durch das billigere Sulfat verdrängt worden. Immerhin ist sie aber für reinere Glassorten doch noch unentbehrlich, weil das Sulfat gewisse unangenehme Nebeneigenschaften hat, insbesondere schwerer schmilzt, die Schmelzgefäße stärker angreift und kein so rein weißes Glas herzustellen gestattet als Soda.

Herstellung des Ätznatrons.

Außer auf karbonisierte Soda wird ein großer Teil der Rohsodalauge auf **Ätznatron** oder **kaustische Soda** verarbeitet. Zu diesem Zwecke wird die oxydierte Rohsodalauge nicht karbonisiert, sondern kaustiziert, d. h. statt mit Kohlensäure mit Kalk in Berührung gebracht, so daß folgende Umsetzung eintreten kann:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2NaOH.$$

Zu diesem Zwecke füllt man die Lauge in hohe eiserne Kessel, in die man Körbe mit gebranntem Kalk einhängt. Teilweise entsteht durch das hierbei erfolgende Löschen des Kalkes allein schon eine starke Erhitzung der Lauge, die noch befördert wird, indem man mittels Dampf und Luft gehörig rührt. Man läßt alsdann den Schlamm von kohlensaurem Kalk sich absetzen und zieht nach einiger Zeit die über ihm befindliche klare

Lauge ab, die gegenüber der angewandten Rohsodalauge ganz bedeutend verdünnt ist. Jedoch ist es nicht tunlich, das Kaustizieren ohne gleichzeitige Verdünnung der Lauge vorzunehmen, also etwa statt Dampf einzublasen eine Außenbeheizung der Kaustizierkessel anzuwenden, da in stärkerer Lösung die Umsetzung nicht vollständig werden würde.

Die kaustische Sodalauge wird nunmehr eingedampft. Während sich nun aber beim Eindampfen von karbonisierter Lauge Sodakristalle ausscheiden, die aus der zurückbleibenden Mutterlauge bequem zu entfernen sind, so ist das Ätznatron auf diese Weise nicht vom Wasser zu trennen und bleibt selbst in stärkster Konzentration immer noch gelöst. Man muß deshalb das Eindampfen so lange fortsetzen, bis sich sämtliches Wasser verflüchtigt hat und bis die zurückbleibende kaustische Lauge sich in eine rotglühende Masse von geschmolzenem Ätznatron verwandelt hat.

Dementsprechend findet zunächst ein Vorverdampfen der Lauge statt, wobei die in ihr befindlichen noch gelösten Verunreinigungen Gelegenheit haben, sich auszuscheiden. Hierauf wird dann stärkere Hitze gegeben und die Lauge mehr konzentriert, bis schließlich als dritter Teil des Eindampfens das eigentliche Glühen folgt.

Zunächst wird demnach die kaustische Lauge in flache Pfannen geleitet, ähnlich denjenigen, die zum Vorwärmen der karbonisierten Sodalauge dienen. Diese Pfannen werden mit der Abhitze der noch zu erwähnenden Glühkessel geheizt. Sie durchfließt dann besonders konstruierte Eindampfapparate, die vielfach aus einem System von Röhren bestehen, die gleichfalls hinter die Glühkessel eingeschaltet sind, sich aber näher

an diesen befinden und somit eine größere Hitze empfangen. Diese Röhrenvorwärmer sind nach Art derjenigen gebaut, die auch zum Vorwärmen des Speisewassers für Dampfkessel dienen und werden ebenso wie diese vielfach mit dem allerdings besser zu vermeidenden Namen Economiser bezeichnet. Oder es sind alte Dampfkessel, deren Feuerzüge statt von einer Dampfkesselfeuerung von den Abgasen der Glühkessel durchstrichen werden. Die aus solchen Kesseln sich entwickelnden Dämpfe wurden dann vielfach in einem zweiten Apparate zum Vorwärmen von Lauge benutzt, indem sie etwa durch ein System von Röhren geleitet wurden, das sich in einem mit Lauge gefüllten Kessel befand. Im allgemeinen arbeiteten diese Apparate recht zufriedenstellend und waren ein ganz besonders gutes Beispiel dafür, wie sehr man bestrebt war, die Hitze der verwendeten Feuerungen nach Möglichkeit auszunutzen.

Aus den Eindampfapparaten floß die Lauge dann nicht unmittelbar in die Glühkessel, sondern blieb zunächst noch einige Tage zum Klären stehen. Zwar hatte sich schon ein großer Teil der in ihr befindlichen Verunreinigungen vorher abgeschieden und sich auf den Boden der Pfanne oder sonstiger Behälter niedergeschlagen; da indessen die Lauge beim Eindampfen immer dickflüssiger wurde, so konnte es nicht ausbleiben, daß ein großer Teil der Verunreinigungen in ihr schweben blieb, und daß somit vor dem weiteren Eindampfen ein Absitzen erfolgen mußte.

Die abgesessene Lauge kam nun in die Glühkessel, das ist in halbkugelige unten beheizte und oben offene gußeiserne Gefäße, die mit direkter Feuerung geheizt wurden. Hier wurde wieder einige Tage erhitzt, bis

eine glühende Schmelze von Ätznatron erhalten war, die nunmehr außer Ätznatron und ein wenig Wasser namentlich noch Kochsalz, Sulfat und niedriger oxydierte Schwefelverbindungen als Verunreinigungen enthielt. Um sie von letzteren zu befreien, wurde nunmehr ein Oxydieren der Schmelze nötig. Zu diesem Zwecke rührte man am zweckmäßigsten Salpeter in sie ein, so daß diese Schwefelverbindungen durch den von diesem abgegebenen Sauerstoff in Sulfat verwandelt wurden.

Wird die kaustische Soda hierbei mit einem Überschuß von Salpeter versetzt, so schlägt ihre Farbe aus Weiß in Blau über, indem man zugleich die darin enthaltenen Eisencyanverbindungen unter Bildung von Berlinerblau oxydiert werden. Eine derartige blaue kaustische Soda wurde früher vielfach verlangt, weil der Käufer die Gewißheit haben wollte, daß sie tatsächlich frei von Schwefelverbindungen wäre; jedoch ist sie neuerdings wieder aus dem Handel verschwunden, weil diese Freiheit von Schwefelverbindungen allmählich selbstverständlich geworden war. Wird dennoch im Betriebe gelegentlich eine blaue Sodaschmelze erhalten, so wird sie durch Zusatz von etwas schwefelhaltiger kaustischer Soda wieder in Weiß verwandelt.

Die gereinigte kaustische Soda wurde schließlich mit eisernen Kellen ausgeschöpft und entweder in Trommeln aus Eisenblech eingefüllt, die dann verlötet wurden, oder sie wurde in flache eiserne Schalen eingegossen, in denen sie erkaltete, so daß nach dem Zerschlagen größere Schuppen erhalten wurden, die man in Holzfässern versandte. Die erstere Art und Weise der Verpackung war namentlich für Verbraucher größerer Mengen von kaustischer Soda üblich, die die Blech-

trommeln zerschlugen und das Ätznatron mit Hilfe von Dampf auflösten; der Versand in Fässern dagegen eignete sich besser für kleinere Abnehmer, die geringeren Bedarf hatten.

Neuerdings hat nun aber das Eindampfen der kaustischen Laugen eine durchgreifende Veränderung durch die Einführung der **Vakuumeindampfapparate** erfahren. Wenn man auch zunächst noch die Lauge durch Abhitze anderweitiger Feuerungen bis auf einen gewissen Grad kostenlos eindampfen kann, und wenn man andererseits auch zur Erzielung der wasserfreien kaustischen Soda das Glühen in gußeisernen Kesseln beibehalten muß, so haben sich doch für die Entfernung des Hauptanteiles an Wasser jene Apparate umsomehr eingebürgert, als die kaustische Soda neuerdings vielfach nicht mehr in fester Form, sondern in konzentrierter Lösung verlangt wird, und als unter diesen Umständen nicht mehr so viel Abhitze von Glühöfen zum Eindampfen der Lauge zur Verfügung steht.

Um die Art und Weise zu verstehen, in der die Vakuumapparate arbeiten, wird es nötig sein, etwas ausführlicher auf die Theorie des Eindampfens einzugehen, zumal die ursprünglich allein auf die Zuckerindustrie beschränkten Vakuumapparate gegenwärtig immer mehr an Anwendungsfähigkeit gewinnen.

Nehmen wir an, daß ein mit einer Flüssigkeit gefülltes Gefäß mit einer beliebigen Feuerung beheizt wird, die ihre Wärme vollständig an die Flüssigkeit abgibt und diese demgemäß zu einem gewissen Teile in Dampf verwandelt, so haben wir den Grundsatz der *direkten Feuerung*. Eine solche ist etwa in den eben besprochenen Kesseln zum Glühen des kaustischen Natrons verwirklicht.

Denken wir uns nun die Feuerung statt dessen nicht unmittelbar auf die einzudampfende Flüssigkeit, sondern zunächst auf das Wasser eines Dampfkessels wirken und an dieses seine Wärme abgeben, während die hier entwickelten Dämpfe vermittels eines Rohrsystems die einzudampfende Flüssigkeit durchströmen und diese erwärmen, indem sie sich dabei wieder in Wasser zurückverwandeln, so haben wir den Grundsatz der einfachen Dampfheizung. Wir haben auch diesen vorhin schon verwirklicht gefunden, indem wir bemerkten, daß die sich aus verdampfender kaustischer Lauge entwickelnden Dämpfe zum Vorwärmen anderer Mengen von Lauge benutzt wurden. Eine solche Dampfheizung empfiehlt sich in sehr vielen Fällen namentlich aus dem Grunde, weil hierdurch eine genaue Regulierung der Temperatur der einzudampfenden Flüssigkeit ermöglicht und eine jede Überhitzung mit Sicherheit vermieden werden kann. Daß man übrigens die sich aus der einzudampfenden Flüssigkeit selber entwickelnden Dämpfe hierbei benutzt, ist nur ein Ausnahmefall; in der Regel wird man den Heizdampf in einem eigens dafür angelegten Dampfkessel erzeugen.

Gehen wir nun noch einen Schritt weiter, indem wir uns die aus der einzudampfenden Flüssigkeit entweichenden Dämpfe nicht nur zur Beheizung eines zweiten Eindampfgefäßes verwendet denken, sondern indem wir annehmen, daß auch die hieraus sich entwickelnden Dämpfe wiederum ein anderes Eindampfgefäß zu heizen benutzt werden, so haben wir eine Eindampfanlage mit doppelter Ausnutzung der Dampfwärme. Entsprechend können wir uns auch noch eine Anlage mit dreifacher und mit mehrfacher Ausnutzung der Dampfwärme denken.

Auf Tafel 12 sehen wir in Fig. 1 eine derartige Anlage schematisch dargestellt, wobei wir auch das damit in Verbindung erfolgende Glühen der kaustischen Soda mit berücksichtigen wollen. Bei A befindet sich die Feuerung, die zunächst den Sodaschmelzkessel B heizt und in diesem die Soda zum Glühen bringt. Das Feuer geht dann durch die Feuerzüge in Kessel C, etwa einen alten Dampfkessel, und wird dann vielleicht noch unter einer Pfanne D zum Vorwärmen von Lauge benutzt. Dagegen durchstreichen die sich aus C entwickelnden Dämpfe vermittels eines Rohrsystems E das weitere Eindampfgefäß F, und dann noch einmal die hier wieder entstehenden Dämpfe vermittels eines Rohrsystems G das letzte Gefäß H, wobei also die Dampfwärme zum zweitenmal ausgenutzt wird. Bei I fließt das Wasser ab, das sich durch Kondensation der aus C entweichenden Dämpfe niederschlägt, während die sich aus F entwickelnden Dämpfe nach ihrer Kondensation in G bei K als Wasser wieder zum Vorschein kommen. Man kann sich nun denken, daß die kaustische Lauge zunächst in D vorgedampft wird, daß sie dann in einen Klärkessel L zum Absitzen gelangt und hierauf nacheinander die Gefäße H, F und C durchfließt, bis sie schließlich in dem Kessel B geglüht wird.

Dies ist im wesentlichen der Gang der alten Methode des Eindampfens von kaustischer Lauge in seiner vollkommensten Ausbildung; jedoch waren tatsächlich nie drei Eindampfgefäße H, F und C hintereinander geschaltet, sondern höchstens deren zwei. Es leuchtet ein, daß hierbei die Leistung der Gefäße H und F nur sehr gering ist, und daß die Wärme des Dampfes hierbei nur sehr unvollkommen ausgenutzt wird, da weder

in C ein nennenswerter Überdruck herrscht, noch auf andere Weise der zum Vorwärmen benutzte Dampf den Siedepunkt der einzudampfenden Flüssigkeiten zu erreichen veranlaßt wird. F und H sind demnach nur Vorwärmer, aber keine eigentlichen Eindampfapparate.

Hier war nun der Punkt, an dem das System verbesserungsbedürftig war, und diese Verbesserung wurde dadurch erreicht, daß man einerseits nicht mit dem Abdampf aus gewöhnlichen Eindampfapparaten, sondern mit hochgespanntem Dampf arbeitete, also an Stelle von C einen Hochdruckdampfkessel einschaltete. Infolgedessen wurde das Rohrsystem E nicht mehr von Dämpfen durchströmt, die sich in ihrer Temperatur nur wenig oder nicht über den Siedepunkt der in F befindlichen Flüssigkeit erhoben, sondern man hatte hier Dämpfe von hoher Spannung und hoher Temperatur, konnte somit eine große Menge von Arbeit leisten.

Indem man ferner die sich aus H entwickelnden Dämpfe nicht einfach ins Freie entweichen, sondern durch eine Luftpumpe ansaugen ließ, so entstand über der Flüssigkeit in diesem Gefäße eine Luftleere, infolgedessen deren Siedepunkt bedeutend herabgesetzt wurde. Die aus F entweichenden Dämpfe waren deshalb auch trotz ihrer niedrigeren Temperatur noch imstande, auch in dem Gefäße H eine größere Arbeit zu leisten, als es unter gewöhnlichem Luftdruck der Fall gewesen wäre. Desgleichen wurden auch die aus F sich entwickelnden Dämpfe nach dem Durchstreichen des Röhrensystems G nicht mehr bei K einfach ins Freie gelassen, sondern durch Einspritzen von Wasser kondensiert, so daß auch in F ein gewisses Vakuum entstand und demnach die Wirkung des Heizdampfes hier wesentlich unterstützt wurde.

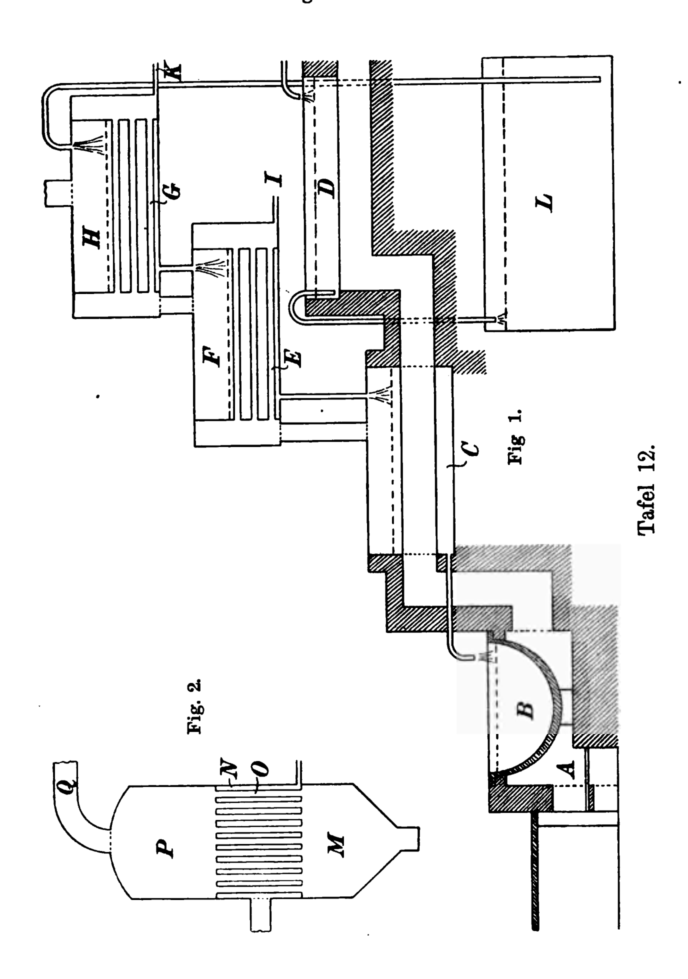


Fig 1.

Fig. 2.

Tafel 12.

Wir haben es somit hier mit einem Vakuumapparat mit zwei Heizkörpern und mit doppelter Ausnutzung der Dampfwärme zu tun. Es gibt entsprechend auch Vakuumapparate mit drei und mehr Heizkörpern und mit dreifacher und mehrfacher Ausnutzung der Dampfwärme. Im allgemeinen ist eine dreifache Ausnutzung der Wärme schon recht viel, namentlich wenn es sich um Flüssigkeiten handelt, die wie kaustische Natronlauge einen recht hohen Siedepunkt besitzen, während die Lösungen von Salzen, die wenig über dem Siedepunkt des Wassers kochen, viel leichter einzudampfen sind.

Außerdem ist zu bemerken, daß man in der Praxis die Vakuumapparate nicht mit einem liegenden, sondern mit einem stehenden Röhrensystem zu bauen pflegt, und daß sie alsdann etwa die in Figur 2 der Tafel 12 abgebildete Form besitzen. Hierbei ist M der eigentliche Körper des Eindampfgefäßes; statt daß die Dämpfe ein Rohrsystem durchstreichen, so ist vielmehr hier auf den eigentlichen Flüssigkeitsräumen ein von Röhren durchzogener Aufsatz N aufgesetzt, der von Dampf durchströmt wird, während die Flüssigkeit sich in den Röhren O befindet. Darüber ist dann der Dampfraum P, von wo aus die sich entwickelnden Dämpfe durch Q abgesaugt werden. Bei R wird von Zeit zu Zeit die Lauge abgelassen, nachdem sie auf die gewünschte Stärke gebracht worden ist. Das Einfüllen neuer Laugen geschieht dann durch Verbinden des Apparates mit einem Vorratsbehälter und durch Ansaugen aus diesem vermittels des in P herrschenden Vakuums.

Die nur langsame Einführung der Vakuumapparate in den Betrieb der Sodaindustrie hat außer den erwähnten Ursachen namentlich auch darin ihren Grund gehabt, daß die Sodalaugen, wie bereits des öfteren

angedeutet, bei ihrem Eindampfen eine große Menge von Verunreinigungen ausscheiden, die anfänglich die Rohre verstopften und die Apparate nach kurzer Zeit unbrauchbar machten, da sie nur sehr schwer zu entfernen waren. Indessen sind diese Schwierigkeiten nach langen Versuchen durch Einführung geeigneter Reinigungsvorrichtungen überwunden worden, so daß heute wohl allgemein auch hier Vakuumapparate benutzt werden dürften.

Die fertige kaustische Soda kommt entweder als Lauge oder in geschmolzener Form in den Handel. Die Stärke der Lauge wird gewöhnlich nach Graden Baumé bezeichnet, welche Bezeichnungsweise den Nachteil hat, daß sie weder das spezifische Gewicht, noch den Gehalt der Lauge unmittelbar angibt. Kaustische Lauge von 48° Baumé, einer vielfach vorkommenden Stärke, hat ein spezifisches Gewicht von 1,5 und enthält etwa 46% Ätznatron, was einem Gehalte von etwa 61% kohlensaurem Natron entspricht.

Festes Ätznatron wird meistens auf die gleichwertige Menge von kohlensaurem Natron berechnet. Man spricht z.B. von 120prozentigem, 126prozentigem Ätznatron usw. Nach dieser Rechnung ergibt sich für den Gehalt von kaustischem Natron, für die am häufigsten vorkommenden Prozentzahlen berechnet, folgende Tabelle:

Prozentgehalt als Na_2CO_3	entsprechend % $NaOH$
100,0	75,5
120,0	90,6
124,0	93,6
126,0	95,1
128,0	96,6
130,0	98,1
132,4	100,0

Was im übrigen den Gehalt von kaustischem Natron anbetrifft, so ist nach dem Leblancsodaverfahren nur ein solcher von höchstens 126 % darstellbar; will man reineres Ätznatron haben, so muß man solches aus Ammoniaksoda gewinnen. Übrigens wird die Ammoniaksoda heutzutage nicht mehr nach dem gleichen Verfahren auf Ätznatron verarbeitet wie die Leblancsoda; Näheres darüber findet sich im folgenden Bändchen, in dem die Ammoniaksodaindustrie im Anschluß an die Salinenindustrie beschrieben wird.

Nachstehende Analysen geben über den Prozentgehalt und über die Verunreinigungen einiger Proben von nach Leblanc hergestelltem Ätznatron Aufschluß:

Bestandteile %	Formel	I	II	III	IV
Gesamttiter	(Na_2CO_3)	126,67	125,91	123,30	121,60
* Kohlensaures Natron	Na_2CO_3	0,97	1,15	—	2,06
* Ätznatron	$NaOH$	94,90	93,10	—	90,20
* Kochsalz	$NaCl$	1,78	2,00	2,25	2,83
* Gesamtunlösl.	—	—	—	0,063	—
Summe von *		97,65	96,25	—	95,11

Man sieht, daß die hier mitgeteilten Analysen es noch ziemlich an der Gesamtsumme von 100 % fehlen lassen; die Ursache liegt im wesentlichen darin, daß in keiner dieser Proben die vorhandene Menge an Sulfat bestimmt ist, die so ziemlich den ganzen Rest ausmachen wird, und die demnach etwa zwischen 5 und 2 % beträgt.

Die kaustische Soda findet eine sehr ausgedehnte Verwendung und wird heute vielfach da benutzt, wo man sich in früheren Zeiten der karbonisierten Soda bediente. Namentlich war es früher vielfach der Fall,

daß gewisse Betriebe, insbesondere die Seifenindustrie, einem alten Brauche folgend, die karbonisierte Soda als solche bezogen und sie dann erst zum eigenen Bedarf mit Kalk ätzend machten. Bei den in kleineren Fabriken und bei nur gelegentlichen Arbeiten natürlich viel weniger vollkommenen Verfahren und Apparaten gegenüber dem Betriebe der Großindustrie erhielten sie auf diese Weise eine immerhin stark verunreinigte Lauge, die die sämtlichen löslichen Verunreinigungen aus dem angewendeten Kalk in sich aufgenommen hatte. Jedoch gehen auch diese Betriebe neuerdings immer mehr zum Bezuge von festem Ätznatron oder von Natronlauge über.

Außerdem wird namentlich auch in der Industrie der Anilinfarben eine große Menge von Ätznatron zu den verschiedenen Zwecken gebraucht.

Die Herstellung der Kristallsoda.

Ein Teil der Sodaproduktion der großen Fabriken wird von diesen selbst, ein größerer Teil aber von kleinen Werken, namentlich von Seifenfabriken, nebenbei auf **Kristallsoda** verarbeitet. Diese ist die im gewöhnlichen Leben am meisten bekannte Form der Soda, von der Formel $Na_2CO_3(H_2O)_{10}$. Sie enthält 37 % Soda und 63 % Wasser, ist also eine recht unvorteilhafte Form für die Verwendung von Soda. Indessen hat sich das Sodasalz mit nur einem Molekül Wasser, wie bereits erwähnt, nicht dauernd in den Verkehr einbürgern können, während andererseits die kalzinierte Soda für viele Zwecke nicht geeignet ist, da sie sich nicht bequem in Wasser auflöst, sondern sich hierin zu Klumpen zusammenballt, die nur schwierig in Lösung zu bringen sind. Auch ist ihr Gehalt an

unlöslichen Bestandteilen für manche Zwecke, wie z. B. für die Textilindustrie, nicht erwünscht.

Indessen hat andererseits die Kristallsoda nicht den Vorteil, den sonst kristallisierte Salze zu bieten pflegen, nämlich denjenigen der Reinheit. Im Gegenteil ist sie ein recht unreiner, mehr oder weniger große Mengen an fremden Salzen enthaltender Körper, was sich daraus erklärt, daß sie einerseits in den großen Sodafabriken vielfach aus Mutterlaugen hergestellt wird, aus denen mit der Soda zugleich namentlich noch das Sulfat auskristallisiert, das in ihnen in ziemlich beträchtlicher Menge enthalten ist, sowie daß andererseits vielfach absichtlich der Soda das billigere Sulfat zum Zwecke der Verfälschung zugesetzt wird. Auch behaupten die Sodafabrikanten, daß nur durch eine gewisse Beimengung an Sulfat die Sodakristalle die nötige Härte erhielten. Es sind infolgedessen im Handel mitunter Proben von Kristallsoda anzutreffen, die nur wenige Prozente an wirklichem kohlensaurem Natron enthalten.

Zur Erzeugung der Kristallsoda stellt man zunächst eine Lösung von kalzinierter Soda her. Verwendet man statt dessen Mutterlaugen, so muß man darauf achten, daß die in ihnen enthaltenen Schwefelverbindungen gehörig oxydiert sind, damit die Kristallsoda frei von solchen wird. Zu diesem Zwecke wird der Lauge eine gewisse Menge an Chlorkalk zugesetzt, die eben ausreicht, die Schwefelverbindungen in Sulfate zu verwandeln. Ist die Lauge genügend gereinigt, so läßt man sie etwas absitzen, damit das Unlösliche, sowie etwa durch den Chlorkalk hereingebrachte Anteile an Kalk sich ausscheiden können, und füllt sie noch warm in kleine schmiedeeiserne Blechkästen, in denen man sie eine Zeitlang stehen läßt, so daß sie zu Kristallen

erstarrt. Bekanntlich schmilzt Kristallsoda bei 34° C in ihrem Kristallwasser; nur unterhalb dieser Temperatur kristallisiert das Salz mit 10 Molekülen Wasser, während oberhalb das Salz mit einem Molekül Wasser ausfallen würde. Nachdem der Inhalt der Kristallisationsgefäße erstarrt ist, so werden sie einen Augenblick in warmes Wasser gehalten, wodurch die Soda an den Wänden eben zu schmelzen beginnt. Hierdurch findet eine Lösung des Salzes von diesen statt, so daß es bequem ausgestürzt werden kann. Schließlich wird die Soda in Säcken oder in Fässern verpackt und so versandt.

Einerseits wegen des hohen Wassergehaltes, andererseits wegen des Umstandes, daß sie beim Lagern durch Wasserverlust verwittert und dadurch unansehnlich wird, lohnt die Kristallsoda weder einen weiten Versand noch eine lange Zeit andauernde Lagerung. Daraus erklärt es sich, daß die Hauptmenge des Bedarfs in kleinen Betrieben am Orte des Verbrauchs selber hergestellt wird.

Die Zusammensetzung der Kristallsoda wurde schon vorhin erwähnt; nachstehend folgt eine Analyse einer Probe von Kristallsoda, wie sie einer guten Handelsware entspricht; bei schlechter Ware übersteigt, wie gesagt, der Betrag an Sulfat mitunter denjenigen an Soda. Es sei bemerkt, daß sich übrigens Sulfat von der Soda durch die Kristallform gut unterscheiden läßt. Während die Sodakristalle dicke Prismen bilden, so stellen sich die Sulfatkristalle als lange stäbchenförmige Gebilde dar. Ein weiteres bequemes Kennzeichen bildet der Geschmack der Probe. Während die Sodakristalle laugenhaft schmecken, so haben die Sulfatkristalle einen eigentümlichen milden Geschmack. Da beide Körper nicht giftig sind, so kann diese Probe ohne jedes Bedenken ausgeführt werden:

Bestandteile %	Formel	Kristallsoda
*Kohlensaures Natron	Na_2CO_3	37,10
*Schwefelsaures Natron	Na_2SO_4	1,05
*Kochsalz	$NaCl$	0,08
Eisen	Fe	0,005
*Wasser (die mit * bezeichneten Stoffe von 100 % abgezogen)		61,85
Summe von *		100,00

Eine oftmals zu bemerkende Braunfärbung der Kristallsoda rührt nicht von einem etwa vorhandenen Eisengehalte her, der höchstens geringe Spuren ausmacht, sondern ist der Gegenwart von organischen Stoffen zuzuschreiben, wie sie sich in den verwendeten Mutterlaugen öfters angereichert haben; deren Menge ist übrigens sehr gering, ihre Färbekraft allerdings ziemlich groß.

Aufarbeitung der Sodarückstände.

Wie wir bei der Aufarbeitung der Rohsoda gesehen haben, wird diese durch Wasser in eine Lösung von kohlensaurem Natron und von Ätznatron einerseits und in einen zurückbleibenden Schlamm andererseits zerlegt, welch letzterer im wesentlichen aus mannigfaltigen Verbindungen von Schwefel und Kalk besteht, aber immer auch noch einen gewissen Anteil an Natron enthält. Diese Sodarückstände fallen nun den Leblancsodafabriken recht lästig, da damit nicht viel anzufangen ist. Zwar enthalten sie den sämtlichen Schwefel, der in Gestalt von Schwefelsäure in die Sodafabrikation eingeführt worden ist, sowie ferner auch den sämtlichen Kalk, der bei der Rohsodaschmelze dem schwefelsauren Natron beigemengt wurde. Auch enthalten sie manche Verbindungen des Schwefels, die an sich ganz wertvoll

sind. Andererseits aber ist die Aufarbeitung des Sodarückstandes mit so viel Schwierigkeiten verbunden und deswegen so wenig lohnend, daß man diese wohl trotzdem kaum unternehmen würde, wenn nicht ein weiterer Umstand hier mitspräche.

Dieser letztere liegt in den sehr unangenehmen Eigenschaften der Sodarückstände, die diese zu einer Quelle von Belästigungen und sogar von Gefahren für den Betrieb selbst und seine Umwohner werden lassen, und die es deshalb wünschenswert machen, keine Halden von Sodarückstand anzulegen, die vorhandenen aber nach Möglichkeit aufzubrauchen. Hier spielt zunächst die leichte Oxydationsfähigkeit des Sodarückstandes eine Rolle. Dieser verwandelt sich nämlich unter dem Einflusse von Luft und Feuchtigkeit gern in andere höher oxydierte Schwefelverbindungen und entwickelt dabei leicht so viel Wärme, daß nicht nur eine merkliche Erhitzung, sondern sogar ein tatsächlicher Brand der Sodahalde leicht entstehen kann. Deshalb wird die auf die Halde gestürzte Masse in dem Maße, wie sie angefahren wird, sehr sorgfältig festgestampft, so daß die Luft in ihr Inneres keinen Zutritt erlangen kann.

Weiter werden die Sodahalden auch dadurch lästig, daß Regenwasser sie langsam auslaugt und sie dadurch zur Quelle übelriechender und schmutziger Abwässer macht, die durch ihren Gehalt an Schwefelverbindungen die Umgebung verunreinigen und zu vielen Beschwerden Veranlassung geben.

Das hauptsächlichste der in Betracht kommenden Verfahren zur Aufarbeitung der Sodarückstände ist dasjenige von Chance und Claus. Dieses besteht darin, daß die Rückstände mit Wasser zu Brei angemacht werden, und daß in diesen Brei ein Strom von Kohlen-

säure eingeblasen wird. Hierbei findet eine Umsetzung der Art statt, daß die Kohlensäure den Schwefel des Schwefelkalziums austreibt, so daß dieser als Schwefelwasserstoff entweicht, während kohlensaurer Kalk zurückbleibt:

$$CaS + H_2O + CO_2 = H_2S + CaCO_3.$$

Der freiwerdende Schwefelwasserstoff wird alsdann in geeigneten Öfen mit einer genau bemessenen Luftmenge verbrannt, wodurch er in Wasser und Schwefel zerfällt, welch letzterer absublimiert und in gemauerten Kammern aufgefangen wird:

$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S.$$

Der so zunächst gewonnene Schwefelwasserstoff stellt keineswegs ein konzentriertes Gas dar, sondern enthält noch bedeutende Mengen von Stickstoff. Diese rühren daher, daß die Kohlensäure, die zur Zersetzung der Sodarückstände verwendet wird, der Billigkeit halber in gewöhnlichen Kalköfen hergestellt wird, in denen die Hitze von Feuergasen unmittelbar auf den Kalkstein einwirken kann, so daß die hierbei entstehende Kohlensäure mit den Feuergasen gemischt dem Ofen entweicht.

Der durch die Kohlensäure aus den Sodarückständen ausgetriebene Schwefelwasserstoff wird nun mit derjenigen Menge an Luft gemischt, die zu seiner Verbrennung zu Schwefel ausreicht. Das Gas wird dann in die sogenannten Clausöfen eingeleitet. Dies sind große Brenner, in denen man es vermittels einer glühenden Schicht von Eisenoxyd zur Entzündung bringt. Das Eisenoxyd wirkt hierbei nicht nur mischend und wärmeübertragend, sondern dient zugleich als Sauerstoffüberträger, sozusagen als Kontaktmasse. Es ist im An-

fang nötig, den Ofen anzuheizen, damit er auf die erforderliche Temperatur gelangt, die ungefähr schwacher Rotglut entspricht; nachher reicht die sich immer wieder entwickelnde Reaktionswärme aus, um die Verbrennung weiter fortgehen zu lassen.

Der so erhaltene **Schwefel** wird dann unter Wasser umgeschmolzen und gelangt als solcher in den Handel. Man kann ihn natürlich auch verbrennen und von neuem für die Herstellung von Schwefelsäure verwerten; jedoch arbeitet man für diesen Zweck vorteilhafter mit Schwefelerzen als mit Schwefel. Noch näher läge es freilich, den Schwefelwasserstoff durch Zugabe von mehr Luft unmittelbar zu schwefliger Säure zu verbrennen und so die Herstellung von Schwefel zu umgehen:

$$2H_2S + 3O_2 = 2H_2O + 2SO_2.$$

Indessen ist letzteres nicht gut möglich, weil dann die Regulierung der Verbrennung zu schwierig wird.

Der Rückstand von dem Verfahren nach Chance und Claus besteht aus einem Schlamm von kohlensaurem Kalk, der ebensowenig Wert besitzt, wie der aus dem gleichen Material bestehende Schlamm vom Kaustizieren der Soda. Es ist vielfach vorgeschlagen und mitunter auch versucht worden, ihn zu trocknen und durch Brennen wieder in Ätzkalk zu verwandeln; jedoch hat es sich gezeigt, daß man billiger fährt, wenn man hierzu frischen Kalkstein verwendet, da das von der Natur in unerschöpflichen Mengen gelieferte Material viel billiger zu stehen kommt, als die Kosten für das Trocknen des Kalkschlammes betragen, und weil man außerdem Stücke von Kalkstein viel bequemer handhaben kann als den krümligen getrockneten Schlamm.

Ein Teil der Sodarückstände wird auch auf **unterschwefligsaures Natron** verarbeitet. Zu diesem Zwecke läßt man sie unter öfterem Umschaufeln an der Luft lagern. Hierbei entsteht durch teilweise Oxydation der darin enthaltenen Schwefelverbindungen unterschwefligsaurer Kalk. Es wird nun ausgelaugt, so daß der unterschwefligsaure Kalk in Lösung geht. In diese Lösung leitet man schweflige Säure in Gestalt von Abgasen aus Schwefelkiesröstöfen ein und bewirkt dadurch, daß auch die sonst noch in Lösung gegangenen Schwefelverbindungen ebenfalls in unterschwefligsaure Salze verwandelt werden. Schießlich wird durch Zusatz einer Lösung von Sulfat eine Umsetzung des unterschwefligsauren Kalks in unterschwefligsaures Natron bewirkt:

$$CaS_2O_3 + Na_2SO_4 = Na_2S_2O_3 + CaSO_4 .$$

Der entstandene Gips fällt aus, während das unterschwefligsaure Natron in Lösung bleibt und durch Auskristallisieren gewonnen wird.

Die Verwendung des unterschwefligsauren Natrons, auch Natriumthiosulfat, Fixiersalz oder Antichlor genannt, findet in erster Linie in der Photographie statt, wo es die Aufgabe hat, Halogenverbindungen des Silbers in Lösung zu bringen. Ferner dient es in der Papierindustrie und in verwandten Gewerben, um Reste von Chlor unschädlich zu machen, die von einer vorhergehenden Bleiche mit Chlor in dem betreffenden Stoff zurückgeblieben sind.

Sachregister.

Im Anschluß hieran erschienen von dem gleichen Verfasser:

Anorganische Chemische Industrie

Band II:

Salinenwesen, Kalisalze, Düngerindustrie und Verwandtes

Mit 6 Tafeln

(Sammlung Göschen Nr. 206)

Anorganische Chemische Industrie

Band III:

Die Industrie anorganischer chemischer Präpararate

Mit 6 Tafeln

(Sammlung Göschen Nr. 207)

Preis: in Leinwand gebunden je 80 Pfg.

G. J. Göschen'sche Verlagshandlung in Leipzig

Mathematische Formelsammlung und Repetitorium der Mathematik von O. Th. Bürklen, Professor am Königl. Realgymnasium in Schwäb.-Gmünd. Mit 18 Fig. Nr. 51.

Mechanik. Theoret. Physik I. Teil: Mechanik und Akustik. Von Dr. Gustav Jäger, Prof. an der Univ. Wien. Mit 19 Abbild. Nr. 76.

Meereskunde, Physische, von Dr. Gerhard Schott, Abteilungsvorsteher an der Deutschen Seewarte in Hamburg. Mit 28 Abbild. im Text und 8 Tafeln. Nr. 112.

Meteorologie von Dr. W. Trabert, Dozent a. d. Universität u. Sekretär d. k. k. Zentralanstalt für Meteorologie in Wien. Mit 49 Abbildungen und 7 Tafeln. Nr. 54.

Mineralogie von Dr. R. Brauns, Professor an der Universität Gießen. Mit 130 Abbildungen. Nr. 29.

Minnesang und Spruchdichtung. Walther v. d. Vogelweide mit Auswahl aus Minnesang und Spruchdichtung. Mit Anmerkungen und einem Wörterbuch von Otto Güntter, Professor an der Oberrealschule und an der Techn. Hochschule in Stuttgart. Nr. 23.

Morphologie, Anatomie u. Physiologie der Pflanzen. Von Dr. W. Migula, Prof. a. d. Techn. Hochsch. Karlsruhe. Mit 50 Abbild. Nr. 141.

Murner, Thomas. Martin Luther, Thomas Murner und das Kirchenlied des 16. Jahrh. Ausgewählt und mit Einleitungen und Anmerkungen versehen von Prof. G. Berlit, Oberl. am Nikolaigymn. zu Leipzig. Nr. 7.

Musik, Geschichte der alten und mittelalterlichen, von Dr. A. Möhler. Mit zahlreichen Abbild. und Musikbeilagen. Nr. 121.

Musikalische Formenlehre (Kompositionslehre) v. Stephan Krehl. I. II. Mit vielen Notenbeispielen. Nr. 149. 150.

Musikgeschichte des 19. Jahrhunderts von Dr. K. Grunsky in Stuttgart. I. II. Nr. 164. 165.

Mythologie, Deutsche, von Dr. Friedrich Kauffmann, Professor an der Universität Kiel. Nr. 15.
— siehe auch: Götter- u. Heldensage. — Heldensage.

Nautik. Kurzer Abriß des täglich an Bord von Handelsschiffen angewandten Teils der Schiffahrtskunde. Von Dr. Franz Schulze, Direktor der Navigations-Schule zu Lübeck. Mit 56 Abbildungen. Nr. 84.

Nibelunge, Der, Nôt in Auswahl und Mittelhochdeutsche Grammatik mit kurzem Wörterbuch von Dr. W. Golther, Professor an der Universität Rostock. Nr. 1.
— — siehe auch: Leben, Deutsches, im 12. Jahrhundert.

Nutzpflanzen von Prof. Dr. J. Behrens, Vorst. d. Großh. landwirtschaftlichen Versuchsanstalt Augustenberg. Mit 53 Figuren. Nr. 123.

Pädagogik im Grundriß von Professor Dr. W. Rein, Direktor des Pädagogischen Seminars an der Universität Jena. Nr. 12.
— **Geschichte der,** von Oberlehrer Dr. H. Weimer in Wiesbaden. Nr. 145.

Paläontologie v. Dr. Rud. Hoernes, Prof. an der Universität Graz. Mit 87 Abbildungen. Nr. 95.

Perspektive nebst einem Anhang üb. Schattenkonstruktion und Parallelperspektive von Architekt Hans Freyberger, Fachlehrer an der Kunstgewerbeschule in Magdeburg. Mit 88 Abbildungen. Nr. 57.

Petrographie von Dr. W. Bruhns, Prof. a. d. Universität Straßburg i. E. Mit vielen Abbild. Nr. 173.

Pflanze, Die, ihr Bau und ihr Leben von Oberlehrer Dr. E. Dennert. Mit 96 Abbildungen. Nr. 44.

Pflanzenbiologie von Dr. W. Migula, Prof. a. d. Techn. Hochschule Karlsruhe. Mit 50 Abbild. Nr. 127.

Pflanzen-Morphologie, -Anatomie und -Physiologie von Dr. W. Migula, Professor an der Techn. Hochschule Karlsruhe. Mit 50 Abbildungen. Nr. 141.

Pflanzenreich, Das. Einteilung des gesamten Pflanzenreichs mit den wichtigsten und bekanntesten Arten von Dr. F. Reinecke in Breslau und Dr. W. Migula, Professor an der Techn. Hochschule Karlsruhe. Mit 50 Figuren. Nr. 122.

Pflanzenwelt, Die, der Gewässer von Dr. W. Migula, Prof. an der Techn. Hochschule Karlsruhe. Mit 50 Abbildungen. Nr. 158.

Philosophie, Einführung in die. Psychologie und Logik zur Einführ. in die Philosophie von Dr. Th. Elsenhans. Mit 13 Fig. Nr. 14.

Photographie. Von Prof. H. Keßler, Fachlehrer an der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien. Mit 4 Tafeln und 52 Abbild. Nr. 94.

Physik, Theoretische, I. Teil: Mechanik und Akustik. Von Dr. Gustav Jäger, Professor an der Universität Wien. Mit 19 Abbild. Nr. 76.

— — II. Teil: Licht und Wärme. Von Dr. Gustav Jäger, Professor an der Universität Wien. Mit 47 Abbild. Nr. 77.

— — III. Teil: Elektrizität und Magnetismus. Von Dr. Gustav Jäger, Prof. an der Universität Wien. Mit 33 Abbild. Nr. 78.

Physikalische Formelsammlung von G. Mahler, Professor am Gymnasium in Ulm. Nr. 136.

Plastik, Die, des Abendlandes von Dr. Hans Stegmann, Konservator am German. Nationalmuseum zu Nürnberg. Mit 23 Tafeln. Nr. 116.

Poetik, Deutsche, von Dr. K. Borinski, Dozent an der Universität München. Nr. 40.

Posamentiererei. Textil-Industrie II: Weberei, Wirkerei, Posamentiererei, Spitzen- und Gardinenfabrikation und Filzfabrikation von Professor Max Gürtler, Direktor der Königl. Techn. Zentralstelle für Textil-Ind. zu Berlin. Mit 27 Fig. Nr. 185.

Psychologie und Logik zur Einführ. in die Philosophie, von Dr. Th. Elsenhans. Mit 13 Fig. Nr. 14.

Psychophysik, Grundriß der, von Dr. G. F. Lipps in Leipzig. Mit 3 Figuren. Nr. 98.

Rechnen, Kaufmännisches, von Richard Just, Oberlehrer an der Öffentlichen Handelslehranstalt der Dresdener Kaufmannschaft. I. II. III. Nr. 139. 140. 187.

Rechtslehre, Allgemeine, von Dr. Th. Sternberg in Charlottenburg. I: Die Methode. Nr. 169.

— II: Das System. Nr. 170.

Redelehre, Deutsche, v. Hans Probst, Gymnasiallehrer in München. Mit einer Tafel. Nr. 61.

Religionsgeschichte, Indische, von Professor Dr. Edmund Hardy in Bonn. Nr. 83.

— — siehe auch Buddha.

Religionswissenschaft, Abriß der vergleichenden, von Prof. Dr. Th. Achelis in Bremen. Nr. 208.

Russisch-Deutsches Gesprächsbuch von Dr. Erich Berneker, Professor an der Universität Prag. Nr. 68.

Russisches Lesebuch mit Glossar von Dr. Erich Berneker, Professor an der Universität Prag. Nr. 67.

— — siehe auch: Grammatik.

Sachs, Hans, u. Johann Fischart, nebst einem Anhang: Brant und Hutten. Ausgewählt und erläutert von Prof. Dr. Julius Sahr. Nr. 24.

Schmarotzer u. Schmarotzertum in der Tierwelt. Erste Einführung in die tierische Schmarotzerkunde v. Dr. Franz v. Wagner, a. o. Prof. a. d. Univers. Gießen. Mit 67 Abbildungen. Nr. 151.

Schulpraxis. Methodik der Volksschule von Dr. R. Seyfert, Schuldir. in Ölsnitz i. V. Nr. 50.

Simplicius Simplicissimus von Hans Jakob Christoffel v. Grimmelshausen. In Auswahl herausgegeb. von Professor Dr. F. Bobertag, Dozent an der Universität Breslau. Nr. 138.

Soziologie von Prof. Dr. Thomas Achelis in Bremen. Nr. 101.

Spitzenfabrikation. Textil-Industrie II: Weberei, Wirkerei, Posamentiererei, Spitzen- und Gardinenfabrikation und Filzfabrikation von Professor Max Gürtler, Direktor der Königl. Technischen Zentralstelle für Textil-Industrie zu Berlin. Mit 27 Figuren. Nr. 185.

Sprachdenkmäler, Gotische, mit Grammatik, Übersetzung und Erläuterungen v. Dr. Herm. Jantzen in Breslau. Nr. 79.

Sprachwissenschaft, Indogermanische, von Dr. R. Meringer, Prof. an der Universität Graz. Mit einer Tafel. Nr. 59.

— **Romanische,** von Dr. Adolf Zauner, k. k. Realschulprofessor in Wien. Nr. 128.

Stammeskunde, Deutsche, von Dr. Rudolf Much, Privatdozent an d. Universität Wien. Mit 2 Karten und 2 Tafeln. Nr. 126.

Statik, I. Teil: Die Grundlehren der Statik starrer Körper von W. Hauber, diplom. Ingenieur. Mit 82 Fig. Nr. 178.

— — II. Teil: Angewandte Statik. Mit zahlreichen Figuren. Nr. 179.

Stenographie. Lehrbuch der Vereinfachten Deutschen Stenographie (Einigungssystem Stolze-Schrey) nebst Schlüssel, Lesestücken und einem Anhang von Dr. Amsel, Oberlehrer des Kadettenhauses in Oranienstein. Nr. 86.

Stereochemie von Dr. E. Wedekind, Privatdozent in Tübingen. Mit 34 Abbildungen. Nr. 201.

Stereometrie von Dr. R. Glaser in Stuttgart. Mit 44 Figuren. Nr. 97.

Stilkunde von Karl Otto Hartmann, Gewerbeschulvorstand in Lahr. Mit 7 Vollbildern und 195 Text-Illustrationen. Nr. 80.

Technologie, Allgemeine chemische, von Dr. Gust. Rauter in Charlottenburg. Nr. 113.

Telegraphie, Die elektrische, von Dr. Ludwig Rellstab. Mit 19 Fig. Nr. 172

Textil-Industrie II: Weberei, Wirkerei, Posamentiererei, Spitzen- und Gardinenfabrikation und Filzfabrikation von Prof. Max Gürtler, Dir. der Königlichen Techn. Zentralstelle für Textil-Industrie zu Berlin. Mit 27 Fig. Nr. 185.

Tierbiologie I: Entstehung und Weiterbildung der Tierwelt, Beziehungen zur organischen Natur von Dr. Heinrich Simroth, Professor an der Universität Leipzig. Mit 33 Abbildungen. Nr. 131.

— II: Beziehungen der Tiere zur organischen Natur von Dr. Heinrich Simroth, Prof. an der Universität Leipzig. Mit 35 Abbild. Nr. 132.

Tierkunde v. Dr. Franz v. Wagner, Professor an der Universität Gießen. Mit 78 Abbildungen. Nr. 60.

Trigonometrie, Ebene und sphärische, von Dr. Gerh. Hessenberg, Privatdoz. an der Techn. Hochschule in Berlin. Mit 70 Figuren. Nr. 99.

Unterrichtswesen, Das öffentliche, Deutschlands i. d. Gegenwart von Dr. Paul Stötzner, Gymnasialoberlehrer in Zwickau. Nr. 130.

Urgeschichte der Menschheit v. Dr. Moritz Hoernes, Prof. an der Univ. Wien. Mit 48 Abbild. Nr. 42.

Versicherungsmathematik von Dr. Alfred Loewy, Prof. an der Univ. Freiburg i. B. Nr. 180.

Völkerkunde von Dr. Michael Haberlandt, Privatdozent an der Univers. Wien. Mit 56 Abbild. Nr. 73.

Volkslied, Das deutsche, ausgewählt und erläutert von Professor Dr. Jul. Sahr. Nr. 25.

Volkswirtschaftslehre v. Dr. Carl Johs. Fuchs, Professor an der Universität Freiburg i. B. Nr. 133.

Volkswirtschaftspolitik von Geh. Regierungsrat Dr. R. van der Borght, vortr. Rat im Reichsamt des Innern in Berlin. Nr. 177.

Waltharilied, Das, im Versmaße der Urschrift übersetzt und erläutert von Professor Dr. H. Althof, Oberlehrer a. Realgymnasium i. Weimar. Nr. 46.

Walther von der Vogelweide mit Auswahl aus Minnesang u. Spruchdichtung. Mit Anmerkungen und einem Wörterbuch von Otto Güntter, Prof. a. d. Oberrealschule und a. d. Techn. Hochsch. in Stuttgart. Nr. 23.

Wärme. Theoretische Physik II. Teil: Licht und Wärme. Von Dr. Gustav Jäger, Professor an der Universität Wien. Mit 47 Abbild. Nr. 77.

Weberei. Textil-Industrie II: Weberei, Wirkerei, Posamentiererei, Spitzen- und Gardinenfabrikation und Filzfabrikation von Professor Max Gürtler, Direktor der Königl. Techn. Zentralstelle für Textil-Industrie zu Berlin. Mit 27 Figuren. Nr. 185.

Wechselkunde von Dr. Georg Funk in Mannheim. Mit vielen Formularen. Nr. 103.

Wirkerei. Textil-Industrie II: Weberei, Wirkerei, Posamentiererei, Spitzen- und Gardinenfabrikation und Filzfabrikation von Professor Max Gürtler, Direktor der Königl. Technischen Zentralstelle für Textil-Industrie zu Berlin. Mit 27 Fig. Nr. 185.

Wolfram von Eschenbach. Hartmann v. Aue, Wolfram v. Eschenbach und Gottfried von Straßburg. Auswahl aus dem höf. Epos mit Anmerkungen und Wörterbuch von Dr. K. Marold, Professor am Kgl. Friedrichskollegium zu Königsberg i. Pr. Nr. 22.

Wörterbuch, Deutsches, von Dr. Ferdinand Detter, Professor an der Universität Prag. Nr. 64.

Württemberg. Landeskunde des Königreichs Württemberg von Dr. Kurt Hassert, Professor der Geographie an der Handelshochschule in Köln. Mit 16 Vollbildern und 1 Karte. Nr. 157.

Zeichenschule von Prof. K. Kimmich in Ulm. Mit 17 Tafeln in Ton-, Farben- und Golddruck u. 135 Voll- und Textbildern. Nr. 39.

Zeichnen, Geometrisches, von H. Becker, Architekt und Lehrer an der Baugewerkschule in Magdeburg, neubearbeit. von Prof. J. Vonderlinn, diplom. und staatl. gepr. Ingenieur in Breslau. Mit 290 Fig. und 23 Tafeln im Text. Nr. 58.



Spamersche Buchdruckerei in Leipzig.